

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«Харьковский политехнический институт»

А. Г. Багмут

**ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ  
ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ**

Монография

Харьков 2014



БАГМУТ Александр Григорьевич

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и экспериментальной физики Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», автор и соавтор более 220 печатных научных трудов в области электронной микроскопии, структуры и фазовых превращений в тонких пленках, член Европейского общества микроскопии.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«Харьковский политехнический институт»

**А. Г. Багмут**

**ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК,  
ОСАЖДЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ**

Монография

Харьков  
Підручник НТУ «ХПІ»  
2014

УДК 539.25:620.187  
ББК 22.3  
Б14

**Р е ц е н з е н т ы:**

*О. В. Соболев*, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. каф. металловедения  
НТУ «ХПИ»;

*В. М. Береснев*, д-р техн. наук, старший научный сотрудник,  
профессор каф. материалов реакторостроения ХНУ им. В.Н. Каразина.

Публикуется по решению Ученого совета университета,  
протокол № 7 от 04.07.2014 г.

Монографія присвячена результатам електронно-мікроскопічних досліджень структури плівок та закономірностям її формування при дискретному осадженні на підкладку пароплазмових потоків, сформованих імпульсним лазерним розпилюванням металевих і напівпровідникових мішеней. Також наведені результати досліджень структурних і фазових перетворень в плівках під час відпалу та природного старіння.

Призначено для студентів, аспірантів і викладачів фізико-технічних і матеріалознавчих спеціальностей.

**Багмут А. Г.**

**Б14** Электронная микроскопия пленок, осажденных лазерным испарением : монография / А. Г. Багмут. – Х. : Изд-во «Підручник НТУ «ХПІ», 2014. – 304 с. – На рус. яз.

ISBN 978-617-687-030-2

Монография посвящена результатам электронно-микроскопических исследований структуры пленок и закономерностям ее формирования при дискретном осаждении на подложку пароплазменных потоков, сформированных импульсным лазерным распылением металлических и полупроводниковых мишеней. Также приведены результаты исследований структурных и фазовых превращений в пленках при отжиге и естественном старении.

Предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей физико-технических и материаловедческих специальностей.

Ил. 151. Табл. 30. Библиогр.: 420 назв.

УДК 539.25:620.187  
ББК 22.3

ISBN 978-617-687-030-2

© Багмут А. Г., 2014  
© Изд-во «Підручник НТУ «ХПІ», 2014

### Условные обозначения

ЛЭП – лазерная эрозионная плазма

$\tau_{\text{и}}$  – длительность импульса лазерного излучения

$\tau_{\text{п}}$  – период следования импульсов лазерного излучения

$\tau_1$  – длительность импульса конденсации паро-плазменного потока

$\lambda$  – длина световой волны

$T$  – температура системы

ОКГ – оптический квантовый генератор

$q$  – плотность потока лазерного излучения на поверхности мишени

$R$  – отражательная способность вещества

$k$  – коэффициент теплопроводности

$\rho$  – плотность

$C_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении

МИ – импульсы лазерного излучения миллисекундной длительности

НИ – импульсы лазерного излучения наносекундной длительности

$E_i$  – энергия лазерного импульса

$Z_i$  – заряд иона лазерной плазмы

$h$  – постоянная Планка

$k_{\text{Б}}$  – постоянная Больцмана

$L$  – расстояние мишень – подложка

ЛЭП – лазерная эрозионная плазма

$\beta$  – угол осаждения потока микрочастиц

$\check{S}$  – коэффициент распыления

СО – соударительная область

$T_{\text{Э}}$  – температура эпитаксиального роста

$n$  – плотность островков на поверхности подложки

$T_{\text{П}}$  – температура подложки

$d_1$  – толщина слоя вещества, осаждаемого за один импульс испарения

$d_{\text{Э}}$  – эффективная толщина пленки

$\nu$  – частота следования импульсов

$V_1$  – мгновенная скорость роста пленки

$V_{\text{Э}}$  – эффективная скорость роста пленки

$n_{\text{S}}$  – плотность зародышей

$n_{\text{S}}^{\text{и}}$  – максимальная плотность зародышей в импульсном режиме

$n_S^C$  – максимальная плотность зародышей в стационарном режиме  
 $\xi$  – скважность импульсов  
 $\tau_{II}$  – период следования импульсов  
 $j_1(\tau_1)$  – число частиц, осаждающихся в течение времени  $\tau_1$   
 $j_{1B}$  – безразмерная плотность частиц, конденсирующихся за один импульс  
ЭСС – экстремальные структурные состояния вещества  
П-К – конденсация пленки по механизму пар-кристалл  
П-Ж – конденсация пленки по механизму пар-жидкость  
П-Ж-К – конденсация пленки по механизму пар-жидкость-кристалл  
П-Ал-К – конденсация по механизму пар-аморфная лабильная фаза-кристалл  
П-Ам – конденсация пленки по механизму пар-аморфная метастабильная фаза  
 $P$  – давление газа в испарительной камере  
ППС – периодические поверхностные структуры  
 $F_{hkl}$  – кинематический структурный фактор  
 $f(\theta)$  – атомный фактор рассеяния на угол  $\theta$   
 $\vec{g}_{hkl}$  – дифракционный вектор  
 $\alpha_{\perp}^{(S)}$  и  $\alpha_{\parallel}^{(S)}$  – температурные коэффициенты линейного расширения  
МД – микродвойники  
ДУ – дефекты упаковки  
ТИ – термическое испарение  
ЛИ – лазерное испарение  
ЛТС – лазерно-термическое соосаждение  
СПУ – случайная плотная упаковка  
НТС – некристаллическое твердое состояние  
ФРР – функция радиального распределения  
ЛРК – локальные регулярные кластеры  
ЯГР – ядерный гамма-резонанс  
СПК – слоевая полиморфная кристаллизация  
ОПК – островковая полиморфная кристаллизация  
ДПК – дендритная полиморфная кристаллизация  
ЖФК – жидкофазная кристаллизация

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроэлектроники и нанoeлектроники предопределено достижениями физики твердого тела и пленочного материаловедения. Интерес к тонким пленкам как к наноструктурным материалам, резко возрос в последнее десятилетие. Это обусловлено как спецификой физико-химических свойств наночастиц (структурных элементов, характерный размер которых  $\leq 40$  нм), образующих пленку, так и их поведением в макроскопическом ансамбле.

Структура и свойства пленок, для получения которых используются стационарные методы испарения вещества (например, термическое и электронно-лучевое испарение), в настоящее время исследованы достаточно полно. Они описаны в монографиях [1–8]. Развитие физических представлений о процессах структурообразования инициировало разработку и внедрение новых импульсных методов управляемого выращивания пленок. В этом случае вещество на подложке осаждается отдельными порциями из пароплазменного потока, который образуется за счет распыления мишени пучком высокоэнергетичных ионов или фотонов. Это обеспечило возможность синтеза нового поколения тонкопленочных объектов – сплошных сверхтонких пленок (толщиной  $\leq 4$  нм), пленок, состоящих из кластеров и с внедренными кластерами (т.н. «материалы, собранные из кластеров»), многослойных пленочных композиций из широкого круга химических элементов и соединений [9, 10].

Импульсное лазерное напыление вещества по ряду параметров выгодно отличается от стационарных методов создания тонкопленочных структур. Оно обеспечивает большие температуры испарения на локальном участке поверхности мишени и мгновенные скорости конденсации в условиях высокого эффективного вакуума, возможность испарения любых

веществ с воспроизведением в пленке исходного состава материала мишени. Осаждаемый на подложке паро-плазменный поток содержит значительную долю высокоэнергетичных ионов и возбужденных атомов, что обеспечивает интенсивное зародышеобразование и понижение температуры эпитаксиального роста. В процессе создания тонкопленочного лазерного конденсата можно выделить три основные стадии. Первая стадия - это испарение локального участка поверхности мишени с образованием паро-плазменного факела под воздействием сфокусированного лазерного луча. Вторая – расширение и транспортировка лазерной эрозионной плазмы (ЛЭП) к подложке. Третья стадия – зарождение и рост пленки. Наиболее полно исследованы процессы взаимодействия излучения с веществом и инерциального разлета микрочастиц плазмы в вакууме (т.е. стадии 1 и 2). Результаты этих исследований обобщены в [11–19].

Специфика импульсного лазерного напыления состоит в периодическом поступлении на подложку лазерной эрозионной плазмы, которая содержит быстрые ионы. Пароплазменный поток с малым содержанием быстрых частиц (с энергией  $E \geq 100$  эВ) эффективен для конденсации бездефектных кристаллических пленок полупроводников [20]. Радиационно-ускоренная диффузия, инициируемая высокоэнергетичной плазмой с дефектообразующими микрочастицами ( $E \sim 1$  кэВ), дает возможность проведения низкотемпературного легирования конденсата [21].

Однако реиспарение и распыление конденсированного слоя снижает эффективную скорость роста пленки. Промежуточный режим, использующий среднеэнергетичную плазму, получил наибольшее распространение. Он обеспечил понижение температуры эпитаксиального роста и эффективной толщины пленки, при которой наступает стадия сплошности, получение многослойных периодических структур («сверхрешеток»), металлизацию полимерных лент [22–26]. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости инициировало развитие реактивного лазерного напыления пленок путем распыления мишени в газовой среде. Были получены пленки из высокотемпературных сверхпроводников с высоким значением  $T_C$  [27]. Общие закономерности формирования пленок при импульсном лазерном испарении сформулированы в [28–30].

Однако, несмотря на полноту и кажущуюся всесторонность направ-



лений исследований, процесс структурообразования в условиях периодического облучения поверхности подложки и конденсата микрочастицами плазмы (стадия 3) исследован недостаточно. При импульсном лазерном испарении мишени на подложке обеспечиваются более высокие значения кинетических параметров конденсации вещества по сравнению с термическим испарением. Во время доставки микрочастиц от мишени к подложке (длительность импульса конденсации  $\tau_1 \sim 10^{-6}$  с) достигаются скорости осаждения  $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , что на 5–6 порядков выше, чем при термическом осаждении. Образование на подложке кластеров происходит в существенно неравновесных условиях. Это предопределяет возможность формирования экстремальных структурных состояний (ЭСС) вещества – состояний, возникающих в условиях предельных значений термодинамических и кинетических факторов. ЭСС пленок характеризуются максимальным отклонением от равновесного состояния. Это ультрадисперсные пленки, сплошные сверхтонкие эпитаксиальные пленки, предельно газонасыщенные аморфные конденсаты и др. Неравновесные постконденсационные структурные и фазовые состояния в лазерных конденсатах можно изменять, инициируя релаксационные процессы в пленках. В настоящее время большинство работ по структурообразованию пленок из ЛЭП относится к сложным полупроводниковым соединениям и керамикам, тогда как исследования металлических лазерных конденсатов весьма малочисленны.

Данная монография посвящена исследованию физических проблем, связанных с формированием структуры и с фазовыми превращениями в тонкопленочных слоях, осажденных из лазерной эрозионной плазмы. Она является итогом многолетних исследований автора, проведенных методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии.

В главе 1 рассмотрены вопросы формирования и транспортировки к подложке пароплазменного потока; энергетический спектр и зарядовое состояние микрочастиц, формирующих лазерный конденсат; взаимодействие пароплазменного потока с подложкой. Изложены современные представления о зарождении и росте тонких пленок из лазерной эрозионной плазмы. Особое внимание уделено рассмотрению влияния дискретности поступления вещества на подложку, роли энергетического состояния формирующих пленку микрочастиц, тепловым эффектам при конденсации лазер-

ной эрозионной плазмы, фазовой и структурной неравновесности лазерных конденсатов.

Глава 2 посвящена исследованию влияния фактора дискретности подачи на подложку осаждаемого потока вещества и наличию в нем высокоэнергетичных микрочастиц на структуру пленок благородных металлов (Au, Ag и Pd) на всех стадиях роста. Изложены вопросы методики лазерного распыления мишени, контроля процесса осаждения и структурных исследований. Описаны методы получения пленочных образцов следующих типов: 1. Первичных, т.е. пленок, конденсированных непосредственно из ЛЭП на подложке (включая зону выхода излучения из подложки). 2. Вторичных – пленок, конденсированных из потока распыленных и отраженных атомов. 3. Пленок, полученных при термическом испарении вещества  $A$  в плазме того же вещества  $A$  (моновариантное соосаждение) или в плазме другого вещества  $B$  (бинарное соосаждение). 4. Многослойных пленок при последовательном лазерном распылении различных мишеней. 5. Конденсатов, осажденных в контролируемой газовой атмосфере.

В главе 3 представлены результаты исследований размерных эффектов и неравновесности лазерных конденсатов золота. С уменьшением толщины пленки  $d$  отношение ее поверхности к объему растет как  $d^{-1}$  при условии сохранения сплошности и монокристалличности конденсированного слоя. Такое условие для лазерных конденсатов Au может быть выполнено вплоть до  $d \leq 4$  нм, что дает возможность исследования эффектов электронной дифракции на монослое поверхности пленки. Предложена и экспериментально обоснована модель ростовой поверхности (001)Au, формирующаяся при конденсации лазерной плазмы. Свободная поверхность пленки содержит многочисленные ступени, связанные с выходами плоскостей залегания  $\{111\}$  дефектов упаковки (ростового происхождения) на поверхность кристалла. Каждая ступень разделяет области с четным и нечетным числом монослоев  $p$ , так что в окрестности дефекта упаковки всегда будет «лишний» монослой золота, приводящий к дифракции с вектором  $\vec{g}_{hk0}$  (при  $h$  и  $k$  одинаковой четности).

Исследована субструктурная неравновесность, обусловленная вкладом поверхности тонкопленочного лазерного конденсата. Установлено, что процесс релаксации пленок не сопровождается переориентацией

(001)→(111)Au (устраняющей дефекты упаковки и микродвойники), а проявляется в развитии микропористости, которая в свободных пленках и в пленках на подложке протекает по-разному.

В главе 4 рассмотрено формирование пленочных гомо- и гетеро-структур при лазерно-термических методах соосаждения. В случае моно-вариантного соосаждения использовали совместное лазерное и термическое соосаждение одного и того же металла. В случае бинарного соосаждения испаряли различные металлы. Оба метода основаны на возможности создания искусственных центров зарождения ориентированного слоя из первичного потока лазерной эрозионной плазмы. Достигнуто существенное повышение эффективной скорости роста  $V_{\text{э}}$  и степени ориентированности пленки за счет изначального задания ориентирующих центров кристаллизации вещества. При комнатной температуре подложки получены эпитаксиальные слои металлов, не растущих эпитаксиально непосредственно из лазерной эрозионной плазмы (Cu и Al) на подложках ЦГК при комнатной температуре.

Приведены результаты исследований тонкопленочных гетеропар аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /(001)Au. Исследованы стадии эпитаксиальной кристаллизации аморфной фазы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и влияние межфазной границы на поведение нестехиометрических примесей Sb в процессе отжига пленки в вакууме. Выполнены на основе теории 0-решетки Боллмана моделирование и анализ ориентационных соотношений между кристаллами  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (рост в аморфной пленке) и подложкой (001) Au, а также между кристаллами  $\text{Au}_2\text{Al}$  и подложкой (001)Au.

Глава 5 посвящена особенностям структурообразования при лазерном испарении золота в газовой среде. Исследованы пленки, полученные лазерным распылением мишеней золота высокой чистоты в атмосфере кислорода и аргона. Показано, что в этом варианте лазерный метод получения тонкопленочных конденсатов обеспечивает весь спектр структурных и фазовых состояний: от монокристаллического до аморфизированного. Выявлены условия и механизм формирования эпитаксиальных, поликристаллических и аморфизированных газонасыщенных структур.

На основании полученных экспериментальных данных о свойствах и структуре аморфных газонасыщенных конденсатов золота построена конг-

ломератная модель, близкая к поликластерной. Она включает области локального упорядочения – локально регулярные кластеры (ЛРК), разделенные трехмерными границами локального беспорядка, которые наиболее полно обогащены газовыми примесями.

В главе 6 приведены результаты исследований структуры, фазового состава и релаксированных состояний после отжига пленок, полученных конденсацией в вакууме и в газовой среде пароплазменных потоков, формируемых переходными 3-*d* металлами (в частности, Co, Fe и Cr) с различной способностью хемосорбировать газовые примеси. Приведена диаграмма, отражающая многообразие структурных и фазовых состояний, реализуемых в тонкопленочных лазерных конденсатах. Показано, что формирование некристаллических твердотельных структур при лазерном распылении мишеней Co, Fe и Cr предопределено следующими факторами. Это закалка неравновесных состояний, образующихся на подложке непосредственно после осаждения каждой порции вещества; хемосорбция и внедрение в пленку газовых примесей, активируемые высокоэнергетичными микрочастицами лазерной эрозионной плазмы; подавление миграции адатомов и коалесценции некристаллических комплексов слоем газа, адсорбированного на ростовой поверхности пленки во время паузы между импульсами конденсации плазмы. Аморфизированное состояние лазерных конденсатов метастабильно. При термическом воздействии происходит кристаллизация, сопровождающаяся уменьшением удельного объема. Кинетика кристаллизации пленки зависит от ее состава и характера теплового воздействия. Аморфизированные конденсаты кобальта с малым содержанием газовых примесей кристаллизуются полиморфно с выделением кристаллов Co  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций. В случае конденсатов на основе железа и хрома установлены преимущественный, полиморфный и эвтектический тип превращения.

В главе 7 исследованы лазерные конденсаты селена, теллура и сурьмы. Во всем изученном интервале давлений кислорода пленки Se, полученные лазерным испарением, были аморфными (при комнатной температуре подложки). Выявлены два типа реакций кристаллизации. В вакуумных (без кислорода) конденсатах Se происходит полиморфная кристаллизация. Аморфная фаза переходит в кристаллическую за счет образования и роста волокно-

образных сферолитов. Ленточные блоки сферолита разделены малоугловыми границами и расходятся в радиальных направлениях. Когда содержание кислорода в пленке превышает критическое (выше 0,12 ат. %), имеет место двухстадийное превращение с расслоением.

Для Te и Sb склонность к образованию аморфных состояний в пленках и их термическая стабильность значительно ниже. При лазерном осаждении в вакууме образуются как кристаллические, так и аморфные слои. Установлено, что на подложках при комнатной температуре увеличение частоты следования распыляющих импульсов лазерного излучения приводит к смене механизма конденсации теллура пар – фаза на пар – кристалл. Формирование кристаллического конденсата обусловлено увеличением уровня тепловой энергии, запасенной конденсатом, что увеличивает подвижность адатомов Te и способствует формированию кристаллических зародышей. Показано, что имеется определенная зависимость структуры лазерного конденсата от положения элемента в периодической таблице Менделеева. Наблюдается возрастание склонности к образованию кристаллических фаз с ростом атомного номера  $Z$  внутри подгруппы периодической системы, что обусловлено увеличением роли металлической связи в распыляемом веществе.

Глава 8 посвящена описанию структурных и фазовых состояний, реализуемых в пленках при лазерном распылении как одноэлементных мишеней Ni и Pd, так и составных мишеней Ni – Pd. Приведены данные, касающиеся фазовых превращений, объемных изменений и ориентационных соотношений при росте и рекристаллизации пленок Ni. Рассмотрены фазовые превращения в пленках, осажденных совместным распылением Ni и Pd. Исследовано магнитное состояние пленок Ni – Pd переменного состава.

Установлено, что формирование метастабильной ГПУ решетки возможно не только в пленках Ni, но и в пленках сплавов Ni и Pd при попеременном распылении никелевой и палладиевой составляющих комбинированных мишеней. Параметры гексагональной решетки пленок монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в распыляемой мишени от 0 до 75 %. В то же время отношение параметров ГПУ решетки  $c/a$  остается в пределах погрешности измерений близким к идеальному значению, рав-

ному 1,63. В исходном состоянии пленки Ni и Ni – Pd сплавов со структурой ГПУ характеризуются отсутствием магнитного момента. В результате отжига происходит переход пленок в ферромагнитное состояние со структурой ГЦК. Обнаружено положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной ГЦК решетки твердого раствора  $a_0$  от концентрации, что характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса.

Кристаллизация аморфных лазерных конденсатов рассмотрена в главе 9. Показана возможность классификации реакций кристаллизации аморфных пленок по ряду структурно-морфологических признаков, выявляемых методами электронной микроскопии «in situ». Выделены слоевая полиморфная кристаллизация (СПК), островковая полиморфная кристаллизация (ОПК), дендритная полиморфная кристаллизация (ДПК) и жидкофазная кристаллизация (ЖФК). Первые три типа реакций кристаллизации происходят без изменения химического состава, соответствующего аморфной пленке. В случае жидкофазной кристаллизации имеет место расслоение среды на кристаллическую и газовую фазы.

Одной из причин разного характера кристаллизации аморфных пленок может служить различие в силах связи между атомами элементов. Вещества, образующие ковалентные связи, в конденсированном состоянии легко образуют аморфные и стеклообразные фазы. Ковалентная связь является направленной и насыщаемой. Поэтому на фронте кристаллизации происходит ориентация частицы в такое положение, когда образуется наибольшее число связей с соседями с соблюдением требуемых величин валентных углов. Это обеспечивает одинаковую ориентировку (т.е. «когерентность») вторичных центров кристаллизации. Реализуется механизм СПК. Слоевая полиморфная кристаллизация характерна у веществ с цепочечной и ленточной структурой, где анизотропия химических связей резко выражена.

В случае аморфных металлов на фронте кристаллизации не возникает какой-либо преимущественной ориентации частиц, поскольку металлическая связь является ненаправленной и ненасыщенной. Вторичные центры кристаллизации оказываются разориентированными друг относительно друга (т.е. «некогерентными»). В этом случае реализуется механизм ОПК.

Отмечено, что слоистая полиморфная кристаллизация может рассматриваться как «когерентная» кристаллизация, проходящая в соответствии с оптическим принципом Гюйгенса.

Автор выражает благодарность своему учителю – профессору Косевичу Вадиму Марковичу и всем соавторам экспериментальных работ.

Автор также признателен преподавателям и сотрудникам кафедры теоретической и экспериментальной физики Национального технического университета «ХПИ» за поддержку и полезное обсуждение работы.

# Глава 1

## ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЗАРОЖДЕНИЕ, РОСТ И ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СЛОЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ВЕЩЕСТВА

### 1.1. Формирование и транспортировка к подложке лазерной эрозионной плазмы

Процесс осаждения пленки на подложке при импульсном лазерном распылении вещества мишени можно условно разделить на три стадии: (а) – испарение поверхностного слоя мишени в результате взаимодействия последней с оптическим излучением лазера; (б) – образование изотермической плазмы в результате взаимодействия испаренного вещества мишени с падающим лазерным излучением и ее расширение; (в) – анизотропное адиабатическое расширение плазмы и ее осаждение на подложке или на поверхности роста пленки [11, 12]. Первые две стадии (а) и (б) протекают одновременно в течение времени, равного длительности импульса лазерного излучения  $\tau_{\text{л}}$ . Стадия (в) протекает после завершения стадий (а) и (б).

Вещество мишени нагревается в результате поглощения фотонов лазерного излучения. При этом в металлических мишенях увеличивается кинетическая энергия электронов проводимости, что приводит к резкому повышению (за время  $\sim 10^{-11} - 10^{-13}$  с) температуры электронного газа  $T_e$ , значительно превышающей температуру решетки металла  $T_i$  [13]. За время  $10^{-10} - 10^{-11}$  с вследствие электрон-фононного взаимодействия температуры  $T_e$  и  $T_i$  выравниваются. Это соответствует нагреву вещества мишени, и можно говорить о единой температуре системы  $T$ .

Для полупроводниковых и диэлектрических мишеней наиболее характерно фундаментальное поглощение света. В полупроводниках может иметь место также примесное, решеточное и экситонное поглощение, что зависит от конкретного вида вещества и длины волны  $\lambda$  – излучения оптического квантового генератора (ОКГ). При фундаментальном поглощении происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости на уровень  $E_v$ . За время  $\sim 10^{-10} - 10^{-9}$  с электрон теряет энергию до значения, соответствующего дну зоны проводимости (релаксационное движение) и



переходит в валентную зону (рекомбинация). При большой интенсивности излучения, когда имеет место плавление и испарение мишени, рекомбинация носит безызлучательный характер, так что вся энергия поглощенного фотона расходуется на нагрев мишени. В этом случае может возникнуть дополнительный механизм нагрева за счет поглощения излучения свободными носителями заряда вследствие «металлизации» полупроводника (повышение концентрации электронов в зоне проводимости). Не вся энергия лазерного излучения расходуется на нагрев мишени. Большая ее часть отражается от поверхности мишени. Отражательная способность металлов  $R$  зависит от температуры вещества (поглощение  $\sim \sqrt{T}$ ) и длины волны  $\lambda$ . Выше критического значения  $\lambda_k$  величина  $R$  довольно высока и достигает  $\sim 90\%$ . С уменьшением  $\lambda$  имеет место резкое снижение  $R$  [14]. Согласно [15], для алюминия  $\lambda_k \leq 1 \text{ мкм}$ , а для золота она равна  $0,6 \text{ мкм}$ . Состояние поверхности мишени также влияет на величину  $R$ . Увеличение ее температуры, удаление поверхностной пленки и плавление приводят к резкому падению  $R$  до значений  $\sim 10\%$  от исходного (при плотности потока лазерного излучения на поверхности распыляемой мишени  $q > 10^8 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) [16]. Это дает возможность эффективно испарять металлы, несмотря на то, что в начальный момент времени отражение энергии лазерного излучения может быть достаточно велико.

Лазерное испарение мишени носит пороговый характер: заметное испарение вещества происходит, если плотность потока энергии лазерного излучения  $q$  превышает пороговое значение  $q^*$  [12,17]. Для оценки значения  $q^*$  в первом приближении можно считать, что интенсивному испарению соответствует нагрев поверхности мишени до температуры  $T$ , равной температуре кипения вещества  $T_k$ . Внутри мишени из вещества с коэффициентом теплопроводности  $k$ , плотностью  $\rho$  и удельной теплоемкостью при постоянном давлении  $C_p$  выражения для поглощенного потока тепла  $q_{\Pi}$  и уравнения теплопроводности соответственно имеют вид [17]:

$$q_i = -k \text{ grad } T, \quad (1.1)$$

$$\rho \tilde{N}_D \frac{\partial \dot{O}}{\partial t} = -\text{div } q_i \quad (1.2)$$

Полагая, что тепловая волна проникла в мишень на глубину  $X_T$ , выражения (1.1) и (1.2) можно переписать в конечных разностях для одномерного случая:

$$q_i = -k \frac{\dot{O}}{\tilde{O}_0}, \quad (1.3)$$

$$\rho \tilde{N}_D \frac{\dot{O}}{t} = -\frac{T}{\tilde{O}_0} \quad (1.4)$$

Исключая  $X_T$  из уравнения (1.3) и (1.4), получаем, что за время  $t$  поверхность мишени нагреется до температуры  $T$  при поглощенном потоке энергии, равном  $q_{\Pi} = (k\rho C_P T^2/t)^{1/2}$ . Полагая в этом выражении  $q_{\Pi} = (1-R)q$ ,  $T = T_k$  и  $t = \tau_{\text{и}}$ , получаем, что эффективное испарение мишени будет иметь место, когда

$$q \geq q^* = \frac{T}{1-R} \sqrt{\frac{k\rho C_P}{\tau_{\text{и}}}}. \quad (1.5)$$

Вследствие зависимости  $q^*$  от  $\tau_{\text{и}}$  эффективное испарение большинства веществ под воздействием импульсов миллисекундной длительности (МИ) достигается при  $q \geq 10^6$  Вт·см<sup>-2</sup>, а в режиме импульсов наносекундной длительности (НИ) при  $q \geq 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>. Для ряда материалов значения  $q^*$  приведены в [18,19].

Эффективность испарения  $\Xi_{\text{и}}$ , согласно [31, 32], соответствует массе  $m_i$  испаренного за один импульс вещества, отнесенной к энергии лазерного импульса  $E_i$ :  $\Xi_{\text{и}} = m_i/E_i$ . В первую очередь,  $\Xi_{\text{и}}$  определяется поглощательной способностью и теплопроводностью вещества мишени и слабо зависит от температуры плавления или испарения вещества [16, 18, 31, 32]. В режиме НИ эффективность испарения металлов значительно выше, чем в режиме МИ. Для диэлектриков и полупроводников ситуация обратная. Так, для узкозонных полупроводников  $\Xi_{\text{и}} \approx 0,01$  мг·Дж<sup>-1</sup> в режиме МИ (при  $\lambda = 1,06$  мкм) [32].

Паровое облако испаренного вещества первоначально состоит (преимущественно) из нейтральных частиц и является прозрачным для лазерного излучения. Время его образования  $t^{(1)}$  можно оценить из соотношения (1.5). В его объеме присутствуют «затравочные» электроны, которые, поглощая энергию световой волны, вызывают лавинную ионизацию атомов. Это является причиной оптического пробоя паров вещества мишени и об-

разования плазмы. Характерное время этого процесса – время пробоя  $t^{(2)}$  можно оценить как [17]:

$$t^{(2)} = -\frac{1,55 \cdot 10^{10}}{q} \ln \left( 1 - \frac{10^7}{\lambda^2 q} \right), \quad (1.6)$$

где  $t^{(2)}$  измеряется в нс,  $q$  – в  $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и  $\lambda$  – в мкм. Возникшая плазма почти полностью поглощает световое излучение лазера и нагревается. Разлетаясь, она просветляется, и излучение снова испаряет мишень, но уже в виде плазмы. В режиме НИ при  $q \geq 10^8 - 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  времена  $t^{(1)}$  и  $t^{(2)}$  настолько малы, что испарение и пробой паров происходят на переднем фронте импульса, а основная часть излучения взаимодействует с плазмой. Это вызывает резкое возрастание коэффициента поглощения лазерного излучения (т.н. «вспышка» поглощения) и экранировку поверхности испарения [33–35]. Согласно [12], коэффициент поглощения плазмой  $g_{\text{полг}}$  может быть выражен как:

$$g_{\text{полг}} = 3,69 \cdot 10^8 \left( \frac{Z_i^3 n_i^2}{T^{0,5} v^3} \right) \left[ 1 - \exp \left( \frac{-h \nu}{k_B T} \right) \right], \quad (1.7)$$

где  $Z_i$ ,  $n_i$  и  $T$  – это есть соответственно средний заряд, плотность ионов и температура плазмы;  $h$  – постоянная Планка;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\nu$  – частота лазерного излучения. Зависимость  $g_{\text{полг}} \sim n^2$  указывает на сильное поглощение излучения вблизи мишени, где плотность ионов  $n_i$  велика. На расстояниях  $r$  от мишени, превышающих радиус светового пятна  $r_0$ , расширяющийся плазменный факел становится прозрачным для лазерного излучения вследствие быстрого уменьшения  $n_i$ . В этом случае структуру пароплазменного факела можно представить так, как это показано на рис. 1.1 [35, 36]. Зона I – область плотной плазмы с сильным поглощением светового излучения. По порядку величины размер этой зоны  $r$  равен радиусу светового пятна на поверхности мишени  $r_0$ . На внешней границе зоны I скорость потока плазмы сравнивается со скоростью звука. В зоне II течение плазмы становится сверхзвуковым, и разлет плазмы носит адиабатический характер. В этой области тепловая энергия плазмы переходит в кинетическую энергию направленного газодинамического движения ионов (зона ускорения). Она практически прозрачна для лазерного излучения

вследствие ее бокового разлета и понижения  $n_i$ . При  $r_1 \geq 10r_0$  выделяется зона III, где скорость движения частиц постоянна и энергия их направленного движения существенно выше тепловой энергии плазмы.

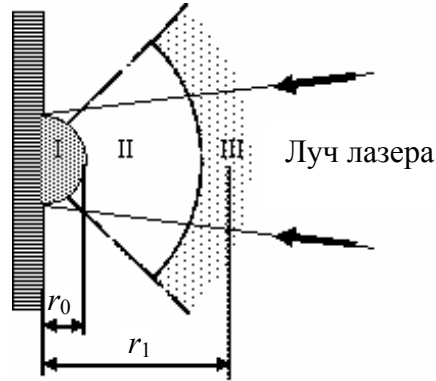


Рис. 1.1. Разлет лазерной эрозионной плазмы в вакууме:  
I – зона плотной плазмы, поглощающая излучение ОКГ; II – зона ускорения;  
III – зона инерциального разлета (согласно [36])

Поскольку масса ионов значительно превосходит массу электронов, то тепловая скорость электронов намного выше, чем у ионов. Поэтому из пароплазменного сгустка сначала вылетают электроны, которые затем «вытягивают» ионы. В результате этого конденсация вещества на подложке при лазерном испарении носит «эшелонированный» характер [37]. Первыми достигают поверхности осаждения электроны, за ними следуют высокоэнергетичные ионы, далее ионы с меньшей энергией и в конце импульса конденсации осаждаются нейтральные атомы. Следует подчеркнуть, что процесс испарения мишени продолжается и после завершения светового импульса, причем длительность импульса конденсации  $\tau_1 \gg \tau_{\text{и}}$  (в случае режима НИ). Согласно [38, 39], время, в течение которого вещество осаждается на подложке, можно оценить по разности времен поступления наиболее быстрых и наиболее медленных частиц:

$$\tau_1 = L \sqrt{\frac{m}{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{E_{\min}}} - \frac{1}{E_{\max}} \right), \quad (1.8)$$

где  $m$  – масса частиц,  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  соответственно их минимальная и максимальная энергия.  $L$  – расстояние мишень – подложка. При  $L = 2 - 5$  см характерное значение  $\tau_1$  (режим НИ) составляет 1–10 мкс.

## 1.2. Энергетический спектр и зарядовое состояние микрочастиц

Осаждение пленок в вакууме из лазерной эрозионной плазмы осуществляют на стадии ее инерциального разлета, когда энергия ионов достигает асимптотического значения (зона III на рис. 1.1). Соударяясь с поверхностью преграды (подложки или поверхности роста пленки), ионы вызывают в ней различные тепловые и радиационные эффекты, что влияет на зарождение и рост конденсированной фазы. Поэтому в каждом конкретном случае осаждения вещества необходимо иметь возможность оценить энергию ионов в зависимости от  $q$ ,  $m$  и угла осаждения  $\beta$ . Ускорение ионов происходит в процессе разлета плазмы в вакуум (зона II на рис. 1.1) под действием сил давления и электрических полей. Силы давления возникают в результате нагревания плазмы лазерным лучом и одинаково действует на ионы разной зарядности. Электрические поля, вызванные разделением зарядов на переднем фронте плазменного сгустка, в большей степени ускоряют те ионы, которые имеют большую кратность ионизации  $Z$ . Согласно [40], максимальная скорость ионов  $V_m$  линейно зависит от  $Z$  и остается значительно меньше тепловой скорости электронов, имеющих температуру  $T \approx 5$  эВ. Энергия иона достигает значения  $E_m$ , которое оценивается (в эВ) как:

$$E_m \approx T Z^2 [A(n_i) \ln \delta]^2, \quad (1.9)$$

где  $\delta$  – размер плазменного сгустка в единицах дебаевского радиуса  $D$ ,  $A(n_i)$  – фактор, учитывающий концентрацию ионов разной зарядности.

При напылении пленок в режиме НИ характерные значения плотностей потока излучения составляет интервал  $q \approx 10^9 - 10^{11}$  Вт · см<sup>-2</sup>, а размер сфокусированного пятна  $r_0 \sim 10^{-2} - 10^{-1}$  см. С ростом  $q$  для большинства элементов  $Z$  меняется от 1 до 5. В такой плазме плотность числа частиц  $n \approx 10^{19} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>;  $T \approx 1 - 5$  эВ;  $D \approx 10^{-6} - 10^{-7}$  см и  $\delta \approx 10^5 - 10^6$ . Если в плазме присутствуют преимущественно ионы с  $Z = 1$ , то  $A(n_i) \approx 0,56$  и при  $T \approx 1$  эВ. Согласно (1.9), энергия однозарядных ионов  $E_m^{(1)} \approx 40 - 60$  эВ. Для пятизарядных ионов, когда  $q \sim 10^{11}$  Вт · см<sup>-2</sup>,  $E_m^{(5)} \approx (2 - 3) \cdot 10^3$  эВ при  $A(n_i) \approx 0,35$ . Эти числа близки к экспериментально измеренным величинам  $E_m^{(1)} \sim 100$  эВ и  $E_m^{(5)} \sim 3000$  эВ [41]. Удобное соотношение для оценки

средней энергии ионов плазмы  $E_C$  при  $q \approx 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  получено в [42]:

$$E_C = E_0 + 36,5[1 - 1,77\exp(-0,09m)] Z^2, \quad (1.10)$$

где  $m$  – масса иона (в а.е.м.). За счет сил давления в плазменном факеле ион ускоряется до энергии  $E_0$ . Второе слагаемое в (1.10) учитывает ускорение в поле нескомпенсированного объемного заряда. Для ионов  $O^+$  и  $C^+$   $E_0 = (60 \pm 3) \text{ эВ}$ , а для ионов  $Cd^+$ ,  $Te^+$ ,  $Si^+$  и  $Al^+$   $E_0 = (40 \pm 5) \text{ эВ}$ . Характер энергетического спектра однозарядных ионов какого-либо элемента (например,  $Cd^{1+}$ ) практически не зависит от того, входит ли данный элемент в многокомпонентную мишень ( $CdTe$ ) или вся мишень состоит из этого элемента ( $Cd$ ). Общие закономерности изменения спектров ионов ЛЭП с ростом  $q$  состоят в следующем [43–45]:

1. В диапазоне  $q = 10^8 - 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  для большинства веществ регистрируются только ионы с  $Z = 1$ , для которых  $E_m$  слабо зависит от  $q$ :  $E_m \sim q^\gamma$ , где  $\gamma = 0,6 - 1,0$ .

2. Расширение энергетического спектра в сторону больших  $E_m$  с ростом  $q$  связано с появлением ионов большими  $Z$ .

3. Ионы определенной зарядности появляются при характерном для данного элемента значении  $q(Z)$ .

4. С ростом  $q$  в энергетических спектрах появляются дополнительные максимумы, вызванные образованием ионов большей зарядности и их последующей рекомбинацией. Однако однозарядных ионов всегда присутствует больше при всех значениях  $q$  (указанного интервала).

5. При постоянных параметрах излучения существует область возрастания  $E_m$  с ростом атомной массы элемента  $m$ . Для сравнительно тяжелых элементов ( $m \geq 50$ )  $E_m$  слабо зависит от  $m$ . Для большинства элементов  $E_m \approx 400 - 500 \text{ эВ}$  в диапазоне  $q = 10^8 - 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

При воздействии лазерного излучения вещество из мишени выносятся преимущественно в направлении, перпендикулярном мишени, когда  $\beta \approx 0$  ( $\beta$  – угол, отсчитываемый от нормали к поверхности мишени). С ростом  $\beta$  поток вещества уменьшается как  $\cos\beta$  или как  $\cos 2\beta$  [11, 16]. Однако зависимость потока ионизированной компоненты ЛЭП от  $\beta$  совсем иная. Результаты [11, 44, 46] показали, что при  $q \approx (4 - 100) \cdot 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  угловые распределения ионов с энергией от 50 до 300 эВ изотропны в пределах

углов  $\beta$  от 0 до  $70^\circ$ , а ионы больших энергий (при  $q > 10^{10}$  Вт  $\cdot$  см $^{-2}$ ) имеют анизотропное угловое распределение. Согласно [47, 48], наиболее высоко-энергетичные ионы распространяются в интервале  $\beta \approx 20 - 30^\circ$ , а ионы с меньшей энергией имеют больший угол разлета, что связано с эффектом «самофокусировки» пучка ионов. Характер распределения ионов ЛЭП по углам и энергиям хорошо объясняется процессами ускорения ионов в электрическом поле и рекомбинации [11].

Основную массу испаренного вещества составляют нейтральные атомы. Распределение концентрации нейтральных атомов хрома в потоке ЛЭП на стадии инерциального разлета в вакууме исследовано в [37, 49]. Показано, что энергетический спектр атомов значительно уже, чем у ионов: 3–60 эВ для атомов с максимумом распределения в области 10 эВ и 50–1000 эВ для ионов с максимумом распределения в области 100 эВ.

Процесс структурообразования в пленке в большей степени зависит от полного количества и энергетического спектра всех частиц ЛЭП, независимо от их зарядности [49]. В качестве примера на рис. 1.2 приведен полный энергетический спектр продуктов лазерной эрозии PbTe при  $q \approx 10^9$  Вт  $\cdot$  см $^{-2}$ . Первый максимум в области  $\sim 10$  эВ соответствует нейтральным атомам, а второй при 100 эВ – ионам ЛЭП. Существенно, что распределение и количество ионов для разных материалов почти не изменяется ( $\sim 7 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ ), а количество нейтральных атомов у легкоплавких материалов больше:  $\sim 1,5 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  для PbTe и  $5 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  для Ti (при расстоянии мишень-подложка  $\sim 5$  см) [37, 49].

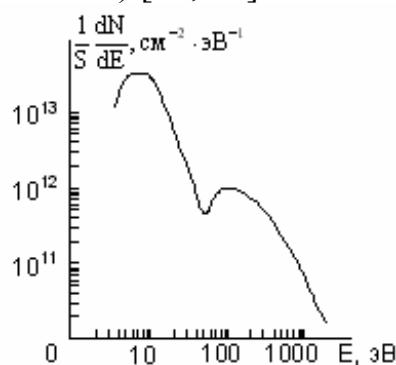


Рис. 1.2. Полный энергетический спектр всех частиц лазерной эрозии PbTe [49]

### 1.3. Взаимодействие пароплазменного потока с подложкой

При воздействии лазерной эрозионной плазмы на преграду (подложку) на ней можно ожидать образования конденсированного слоя (пленки). В режиме НИ первыми взаимодействуют с подложкой ионы с энергией  $10^2 - 10^3$  эВ, потом ионы с меньшими энергиями и в конце импульса конденсации – нейтральные атомы. Такой многоэтапный процесс взаимодействия пара с подложкой в течение импульса осаждения, а также импульсный характер самого процесса осаждения, приносят свои специфические особенности в процесс зарождения и роста пленки.

Можно выделить два предельных случая конденсации вещества на подложке при распылении мишени лазерным излучением в режиме НИ. В первом случае зарождение и рост происходят непосредственно из осаждаемого потока (первичный поток 1). Во втором случае частицы поступают на подложку из т.н. «соударительной» области (СО), которая формируется вблизи поверхности роста в результате взаимодействия первичного потока со встречным потоком частиц (вторичный поток 2). Условия образования СО изучены в [49, 50]. Вторичный поток образуется в результате распыления части атомов ростовой поверхности пленки ионами ЛЭП с энергией  $E > 10$  эВ. Соударительная область имеет повышенную температуру и концентрацию частиц, что может препятствовать прохождению потока на подложку. В зависимости от величины коэффициента распыления  $\check{S}$  соударительная область может быть «прозрачной» ( $\check{S} < 1$ ) или «непрозрачной» ( $\check{S} \geq 1$ ) для потока  $j_1$ . В случае прозрачной СО частицы потока 1 не взаимодействуют вообще или взаимодействуют частично с атомами потока 2. В этом случае на поверхности роста будут конденсироваться частицы только невозмущенного потока 1 (полная прозрачность) или частицы из потока 1 и соударительной области (частичная прозрачность). В случае непрозрачной СО все частицы потока 1 претерпевают соударения, прежде чем они достигнут поверхности подложки: рост пленки начинается после образования СО, которая является источником конденсирующихся частиц. Когда скорость конденсации превысит скорость поступления частиц из мишени, СО распадается и становится прозрачной для потока 1, энергия ионов которого к тому моменту времени стала менее 10 эВ. В этом случае



рост пленок происходит из частиц с меньшими энергиями и отвечает более равновесным условиям [50].

В режиме НИ рост пленки происходит за счет конденсации на подложке ионов с низкими значениями заряда  $Z$  и энергии  $E$ , а также нейтральных атомов. Конденсация высокоэнергетичных частиц не происходит. За счет очистки и частичного травления поверхности они создают в подложке поверхностные дефекты типа вакансий или центров окраски (в ШГК), электрические поля которых инициируют ориентированный рост пленки при более низких температурах, т. е. понижают температуру эпитаксиального роста  $T_{\text{Э}}$  [22, 23]. Повышенная концентрация точечных дефектов в подложке и высокая степень пересыщения пара в осаждаемом потоке способствуют раннему наступлению сплошности пленки. Для многих веществ стадия сплошности реализуется при толщинах в несколько нм [51, 55]. По этой причине начальные стадии конденсации ЛЭП в настоящее время мало изучены. В [53] показано, что вследствие большой плотности островков на стадии зарождения ( $n \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ) стадия сплошности в пленках CdTe, ZnSe, Co и Cr наступает при толщинах порядка 2 нм при температуре подложки  $T_{\text{П}} \leq 500 \text{ К}$  в режиме НИ. В то же время в режиме МИ стадия сплошности наступает при толщинах выше 10 нм, так как в осаждаемом потоке пара отсутствуют высокоэнергетичные ионы и новые дефекты в подложке не образуются.

Качественная диаграмма возможных механизмов роста и структурных состояний пленок, осажденных лазерным испарением, показана на рис. 1.3 [28]. Диаграмма построена в координатах толщина слоя вещества, осаждаемого за один импульс испарения  $d_1$  – температура подложки  $T_{\text{П}}$ . Если  $d_1 < V_{\text{КО}} \cdot \tau_1$  ( $V_{\text{КО}}$  – некоторая граничная скорость конденсации), то реализуется зародышевый рост пленки. При  $d_1 \geq V_{\text{КО}} \cdot \tau_1$  скорость поступления вещества на подложку превышает скорость его диффузионного расщипывания, в результате чего реализуется беззародышевый рост пленки. Если период следования импульсов  $\tau_{\text{И}} = 1 / \nu$  ( $\nu$  – частота следования импульсов) меньше характерного времени структурной релаксации осаждаемого слоя (зависящего от  $d_1$  и  $T_{\text{П}}$ ), то в пленке могут быть реализованы неравновесные состояния вследствие замедления протекания процессов структурной релаксации. На диаграмме также отмечена возможность кон-

денсации пленки через жидкую фазу и конденсации с интенсивным реиспарением. Согласно [21], предельная скорость конденсации без заметного реиспарения составляет  $\sim 10^5 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Диаграмма на рис. 1.3 свидетельствует о возможности реализации широкого спектра структурных и фазовых состояний в лазерных конденсатах путем варьирования основных параметров осаждения, таких как  $d_1$  и  $T_{\text{П}}$ .

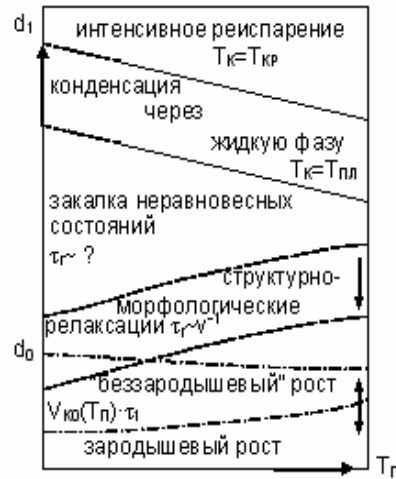


Рис. 1.3. Качественная диаграмма механизмов роста и структурных состояний лазерных конденсатов в координатах толщина слоя, осаждаемого за один импульс  $d_1$  – температура подложки  $T_{\text{П}}$  [28]

Теоретический анализ процесса зародышеобразования на активных центрах подложки в условиях прерываемого поступления вещества проведен в [54–57]. При этом влияние зарядового состояния и энергии осаждаемых частиц на кинетику зародышеобразования не учтено. Показано, что в случае большой скважности импульсов конденсации преобладающим становится зародышеобразование во время паузы. Роль импульса конденсации при этом сводится к скачкообразному увеличению концентрации атомов. При одинаковой средней скорости осаждения пленки импульсный способ конденсации инициирует повышение максимальной плотности зародышей  $n_S^{\text{И}}$  по сравнению с максимальной плотностью зародышей  $n_S^{\text{С}}$ , достигаемой в стационарном режиме. Зависимость  $n_S^{\text{И}}/n_S^{\text{С}}$  от скважности импульсов  $\xi$  при различных значениях безразмерной плотности частиц, конденсирующихся за один импульс  $j_{1B}$ , показана на рис. 1.4. Аналитически эта зависимость выражается соотношением [57]:

$$\frac{n_S^{\dot{E}}}{n_S^C} = \frac{1}{\tilde{A}\left(\frac{2}{3}\right)} \left[ \zeta^{\frac{1}{3}} \tilde{A}\left(\frac{2}{3}, \frac{j_{1B}}{\zeta^2}\right) + \frac{(3\pi)^{\frac{1}{2}}}{2} j_{1B}^{\frac{1}{6}} \operatorname{erf}\left(j_{1B}^{\frac{1}{2}} (1 - \zeta^{-1})\right) \right], \quad (1.11)$$

где  $\Gamma(2/3, x)$  есть неполная гамма функция от  $2/3$ , а  $j_{1B}$  – безразмерная плотность потока частиц, конденсирующихся за один импульс, равная

$$j_{1B} = \pi C_0^2 \sigma_C n_C (D \tau_{\Pi})^2 j_1(\tau_1). \quad (1.12)$$

В выражении (1.12)  $D$  – коэффициент поверхностной диффузии;  $\tau_{\Pi}$  – период следования импульсов;  $C_0$  – подгоночный параметр, равный 1–2,5;  $\sigma_C$  – безразмерный коэффициент захвата адатома активным центром на поверхности подложки;  $n_C$  – концентрация активных центров;  $j_1(\tau_1)$  – число частиц, осаждающихся в течение времени, равного длительности импульса конденсации  $\tau_1$ . Отношение  $\tau_{\Pi}/\tau_1$  есть скважность импульсов  $\xi$ . В предельном случае малых значений скважности, когда  $\xi \rightarrow 1$  имеет место степенной закон зависимости максимальной плотности зародышей от  $\xi$ :

$$\frac{n_S^{\dot{E}}}{n_S^C} = \xi^{\frac{1}{3}}. \quad (1.13)$$

На рис. 1.4 этому случаю соответствует кривая 5. Для больших значений скважности, когда  $\xi \gg j_{1B}^{1/3}$ , выражение (1.12) упрощается:

$$\frac{n_S^{\dot{E}}}{n_S^C} = 1,13 (j_{1B})^{\frac{1}{6}}. \quad (1.14)$$

Выражение (1.14) определяет горизонтальные асимптоты графиков функций на рис. 1.4. При больших значениях  $\xi$ , согласно [57], основное количество зародышей образуется в паузах между импульсами. Это чисто импульсный режим конденсации, при котором длительность и форма импульсов значительной роли не играют. Сплошные и пунктирные кривые на рис. 1.4 построены соответственно для прямоугольной и треугольной форм импульсов конденсации.

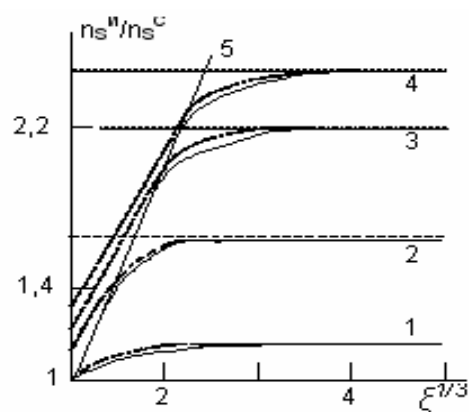


Рис. 1.4. Зависимость максимальной плотности зародышей от скважности  $\xi$  при импульсном напылении пленки [57]. Сплошные и пунктирные кривые построены для прямоугольной и треугольной формы импульса соответственно. Значение  $j_{IB}$ : 1–1; 2–10; 3–50; 4–100; 5 – расчет по формуле (1.13)

Экспериментальным подтверждением сказанному может служить эффект существенного повышения плотности зародышей при импульсном осаждении Au на NaCl [58]. Пары Au возникали при периодическом зажигании в вакууме дуги между золотыми электродами. Были приняты специальные меры для устранения из осаждаемого потока заряженных частиц, способных влиять на плотность центров кристаллизации. Показано, что импульсный способ осаждения инициирует повышение плотности зародышей, степени ориентированности пленки и раннее наступление сплошности (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Сопоставление непрерывного и импульсного способов осаждения. Численная плотность зародышей золота на NaCl при 423 K в случае импульсного испарения в дуге (кривая A) и в случае термического испарения (кривые B и C, соответствующие скоростям испарения золота  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-2} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  соответственно) [58]

Все стадии формирования конденсированного слоя из пароплазменного потока – адсорбция, поверхностная диффузия, образование зародышей докритического размера, их рост и коалесценция – в значительной степени зависят от зарядового состояния и энергии осаждаемых частиц. Исследования, проведенные без применения лазерных методов распыления мишени, показали, что облучение поверхности подложки и поверхности роста пленки заряженными частицами или их присутствие в осаждаемом потоке приводят к улучшению адгезии, увеличению степени ориентированности и раннему наступлению стадии сплошности [3, 25, 59–65]. Это происходит не только за счет введения точечных дефектов в подложку, но и вследствие стимуляции облучением миграционной коалесценции [60]. Действие ионов различных энергий иллюстрирует схема на рис 1.6 [61].

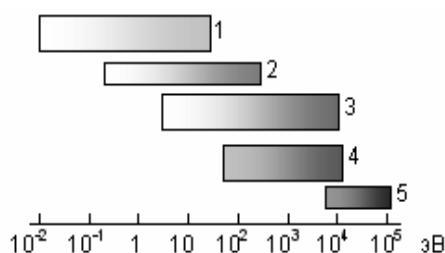


Рис. 1.6. Действие ионов различных энергий [61]: 1 – термическая активация конденсации, усиление миграции островков; 2 – десорбция примесных атомов; 3 – создание активационных центров заряженных дефектов и дефектов структуры; 4 – распыление примесных атомов, вторичное распыление; 5 – внедрение

Полный энергетический спектр продуктов лазерной эрозии при распылении мишени в режиме НИ показан на рис. 1.2. В зависимости от энергии  $E$  согласно [25] частицы ЛЭП по своему действию на поверхностные слои подложки и пленки можно разделить на две группы. Частицы, имеющие  $E \leq 20 - 25$  эВ, не образуют дефектов в подложке. При  $E > 25$  эВ происходит выбивание атомов из поверхностного слоя, что приводит к образованию в кристаллической подложке дефектов типа вакансий. Соотношение количества дефектообразующих и «медленных» частиц определяет процессы, сопровождающие облучение поверхности плазмой. Уменьшение доли быстрых частиц определяет возможность получения бездефектных

кристаллов при соответствующей температуре подложки. Использование быстрых частиц обеспечивает интенсивную генерацию вакансий в подложке, однако рост пленки будет существенно замедлен вследствие интенсивного реиспарения и малого коэффициента прилипания. Наиболее интересен промежуточный режим, когда конденсация вещества происходит на поверхности подложки с сеткой дополнительных центров кристаллизации, созданной ионным облучением. В этом случае способ лазерного осаждения обеспечивает рост ориентированной пленки даже при малой подвижности адатомов, что соответствует понижению температуры эпитаксии  $T_3$ . Экспериментально эффект понижения  $T_3$  наблюдали для ряда бинарных соединений [22, 23, 51, 52, 66–68]. Например, для полупроводников, диссоциирующих при термическом напылении (JnSb, CdS), в случае лазерного напыления в режиме модулированной добротности снижение  $T_3$  составляло 100–150 К, а пленки халькогенидов свинца (PbSe, PbTe, PbS) росли эпитаксиально при комнатной температуре [52].

При испарении мишени импульсами лазерного излучения наносекундной длительности следует учитывать возможный эффект разогрева поверхности конденсирующимися частицами ЛЭП. Проявление этого эффекта наблюдали в [23] по появлению следов расплава при конденсации PbSe на KCl импульсами излучения с  $q = 5 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , что, по мнению авторов, соответствует увеличению температуры поверхности конденсации на  $\Delta T \approx 200\text{--}250 \text{ К}$ . Незначительное повышение температуры со скоростью  $\sim 10^{-2} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  отмечено в [53] при напылении пленок со скоростью  $\sim 0,1\text{--}1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$  в частотном режиме. Согласно [69], величина  $\Delta T$  зависит от расстояния мишень-подложка  $L$ . С ростом  $L$  доминирующими процессами являются: отражение частиц от поверхности (зона I); эффективное реиспарение (зона II); плавление (зона III) и снижение температуры эпитаксиального роста  $T_3$  (зона IV) вследствие выделения энергии при конденсации ЛЭП. Последнее находится в некотором противоречии с тем, что снижение  $T_3$ , в первую очередь, обусловлено повышением концентрации ориентирующих дефектов в подложке и центров зарождения новой фазы [23, 60].

Наиболее полно анализ причин повышения температуры поверхности конденсации и численные оценки величины  $\Delta T$  приведены в [70–72]. Установлено, что основную роль в разогреве играет ионная компонента плазмы.

При этом поток тепла  $F_1$ , выделяющийся при конденсации одной порции вещества в течение времени  $t = \tau_1$ , инициирует повышение температуры слоя подложки глубиной  $\Delta L \approx 2\sqrt{K\tau_1}$  на величину  $\Delta T_1 = T(t) - T_0$  [71]:

$$\Delta T_1 = \frac{2F_1\sqrt{\tau_1}}{\sqrt{\pi K\rho C}}, \quad (1.15)$$

где  $K$  – коэффициент температуропроводности вещества подложки;  $\rho$  – плотность;  $C$  – удельная теплоемкость. Во время паузы между импульсами к моменту времени  $t$  температура подложки релаксирует к величине  $T(t)$ :

$$T(t) = T_0 + \Delta T_1 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\tau_1}{t}}\right). \quad (1.16)$$

При осаждении  $N$  порций вещества импульсами со скважностью  $\zeta$  дополнительный нагрев подложки  $\Delta T_N$  составит:

$$\Delta T_N = \Delta T_1 \left[1 + \sum_{i=1}^{N-1} \left(\sqrt{(N-i)\zeta + 1} - \sqrt{(N-i)\zeta}\right)\right], \quad (1.17)$$

где  $i$  – порядковый номер импульса конденсации. Для большинства веществ при частоте следования импульсов  $\nu, \leq 100 \text{ с}^{-1}$  с ростом  $N$  разогрев подложки определяется только величиной  $T_1$ , так что  $\Delta T_N \approx \Delta T_1$ . График зависимости температуры подложки  $T(t)$  для случая осаждения Sn на KCl в режиме НИ показан на рис. 1.7 [71]. К моменту завершения конденсации ионной компоненты температура на поверхности подложки поднимается до 693 К. Вклад нейтральной компоненты на порядок меньше, так что во время ее конденсации подложка остывает.

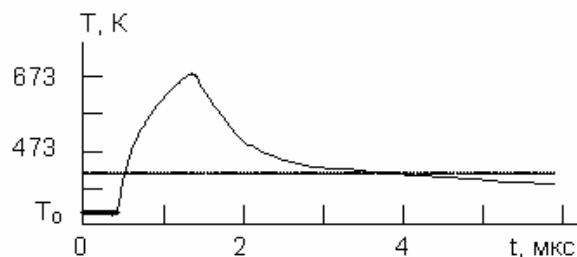


Рис. 1.7. Зависимость температуры поверхности подложки от времени для одного импульса конденсации олова на KCl [71]

#### 1.4. Фазовая и структурная неравновесность лазерных конденсатов

Во время роста лазерных конденсатов, т. е. когда существует поток вещества на подложку, возможно протекание различных фазовых и структурных превращений в осаждаемом слое. Одной из причин тому может служить периодический разогрев и охлаждение поверхности роста пленки и подложки выделяемым теплом при конденсации потока частиц (рис. 1.7). Например, в случае олова [71] вначале на подложку поступает высокоэнергетичная компонента плазмы, которая разогревает приповерхностный слой и вещество конденсируется по механизму пар – жидкость (П-Ж). В конце импульса на остывшую подложку осаждается нейтральная компонента по механизму пар – кристалл (П-К). Во время паузы подложка остывает до исходной температуры  $T_0$ , и жидкие островки олова кристаллизуются – механизм пар – жидкость – кристалл (П-Ж-К). Каждый следующий импульс вновь повышает температуру на  $\Delta T$  и рост островков первой подсистемы происходит за счет коалесценции в жидкой фазе. Вторая подсистема по механизму ПК возникает каждый раз заново на освободившейся в результате коалесценции поверхности подложки.

Обобщение механизмов роста и виды фазовых и структурных релаксаций во время осаждения пленки проведено в [29]. Построена диаграмма в координатах  $J$  (поток вещества на подложку) –  $Q$  (уровень запасенной конденсатом тепловой энергии). Выделены области конденсации по механизмам: пар – кристалл (П-К), пар – жидкость – кристалл (П-Ж-К), пар – аморфная лабильная фаза – кристалл (П-Ал-К), пар – аморфная метастабильная фаза (П-Ам). Внутри двух последних областей существуют подобласти существования полиаморфных модификаций. Кроме того, возможны также перестройки по механизму пар – жидкость – аморфная метастабильная (стеклообразная) фаза (П-Ж-Ам(С)), обнаруженные в [73, 74]. Учитывая это, а также предполагая существование подобластей лабильных аморфных состояний при формировании полиаморфных фаз и лабильного состояния при конденсации по механизму П-Ж-Ал-К, в [30, 75] приводится уточненная диаграмма (рис. 1.8). Следует отметить, что приведенная диаграмма является обобщением экспериментальных результатов при лазерном напылении пленок кристаллических ( $\text{ZnSe}$ ,  $\text{SbSj}$ ,  $\text{Sn}_2\text{F}_2\text{S}_6$ ) и стеклооб-



разных Ge-Se, As-Se полупроводников. Ее качественный характер обусловлен тем, что параметры  $J$  и  $Q$  не являются взаимонезависимыми, а также их действие ограничено временем конденсации вещества. Поскольку время структурных релаксаций, происходящих после осаждения пленки, намного больше, то диаграмма не несет сведений о степени и полноте запаздывающих фазовых и структурных релаксациях в квазисформированном слое.

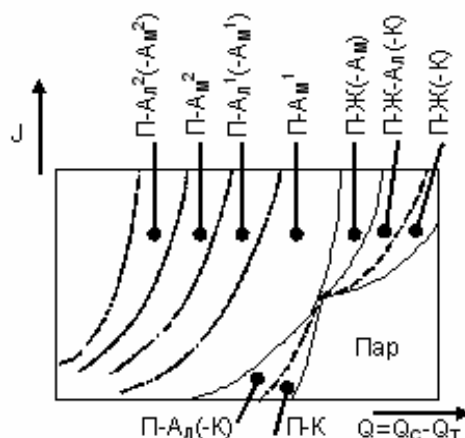


Рис. 1.8. Диаграмма механизмов конденсации пленок, наносимых с помощью импульсного лазерного напыления [30]

### 1.5. Влияние газовой среды на структурообразование в пленках

Состав и давление газовой атмосферы в испарительной камере могут существенным образом влиять на механизм роста, фазовое и структурное состояние конденсируемого слоя. Введение в него газовых примесей может происходить при адсорбции атомов и молекул на ростовой поверхности и последующего их замуровывания по мере увеличения толщины слоя. Это происходит в том случае, если время нахождения молекулы или атома газа на поверхности роста не меньше времени заполнения одного монослоя [76]. Вероятность того, что молекула газа останется на поверхности роста, характеризуется коэффициентом захвата, который определяется как:

$$\eta_c = \frac{v_a(\theta_s)}{v_c}. \quad (1.18)$$

В выражении (1.18)  $v_a(\theta_s)$  есть скорость адсорбции (число оставшихся на поверхности частиц за единицу времени), которая зависит от степени заполнения поверхности ранее адсорбированными частицами  $\theta_s$ ,  $v$  – частота столкновений молекул газа с поверхностью конденсации, определяемая формулой Герца – Кнудсена:

$$v_N = \frac{D}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (1.19)$$

В (1.19)  $m$  – масса молекулы,  $P$  – давление газа в испарительной камере. Особенностью импульсного режима лазерного испарения является то, что величину  $P$  нельзя считать постоянной в окрестности поверхности роста. Действительно, в ходе импульса конденсации пароплазменного потока, который проходит при больших скоростях осаждения вещества в течение малого промежутка времени  $\tau_1$ , по условиям чистоты реализуется более высокий, т. н. «эффективный» вакуум  $P_{\text{Э}}$ . Его величину можно оценить, исходя из аналогии между методом лазерного напыления и электровзрывным методом [77, 78], используя соотношение:

$$P_{\text{Э}} = 0,5D \left( 1 + \frac{U_0}{L} \Delta t \right)^3 \left( \frac{U_0}{L} \Delta t_T \right)^{-1}, \quad (1.20)$$

где  $L$  – расстояние мишень – подложка;  $U_0$  – скорость переноса вещества мишени на подложку;  $\Delta t$  и  $t$  – времена конденсации при термическом и лазерном испарении соответственно. Например, при  $L = 2$  см,  $\Delta t \approx 10^{-8}$  с,  $U_0 \approx 10^5$  см·с<sup>-1</sup> и  $\Delta t_T \sim 10$  с получим  $P_{\text{Э}} \approx 10^{-6} P$ , т. е. «эффективный» вакуум во время конденсации каждого слоя вещества на шесть порядков выше давления газа в испарительной камере [78]. Отсюда следует вывод, что адсорбция и химическое взаимодействие газа с конденсируемым веществом протекают преимущественно во время паузы между импульсами конденсации.

Исследования лазерного напыления металлов и полупроводников (Zr, Bi, Re, Al, Si) в разреженной химически активной газовой среде (O<sub>2</sub>) показали [79–81], что образование пленки происходит в две стадии. На

первой стадии за время  $\tau_1 \approx 10^{-6} - 10^{-5}$  с осаждается монослой металла или полупроводника. На второй стадии в течение паузы между импульсами конденсации (время реакции окисления  $\tau_2 \gg \tau_1$ ) формируется оксид. Были получены оксидные слои  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др. при напылении в среде кислорода в интервале давления 0,13–2,7 Па. С увеличением  $P$  возрастает вероятность взаимодействия продуктов лазерной эрозии с газовой средой не только на подложке, но и на стадии разлета плазмы. В частности, об этом свидетельствуют детальные исследования параметров плазмы при испарении мишеней из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), например,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [82–85]. Спектральные исследования изменения плазмы при распылении такой мишени в режиме НИ показали, что при  $P \approx 0,01$  Па спектр эмиссии соответствует нейтральным или однократно ионизированным атомам Y, Ba и Cu. Линии, характерные для многозарядных ионов, отсутствуют. При  $P(\text{O}_2) \approx 13$  Па атомы и ионы плазмы испытывают многократные соударения с кислородом, что приводит к их термализации и образованию устойчивых соединений YO, BaO и CuO [85]. Одной из причин тому может служить уменьшение скорости  $V$  частиц ЛЭП и увеличение времени пролета расстояния мишень – подложка. Зависимость  $V$  от  $P(\text{O}_2)$  исследована в [84]. С ростом  $P(\text{O}_2)$  скорость нейтральных и ионизированных частиц остается почти постоянной ( $\sim 10^6$  см  $\cdot$  с $^{-1}$ ) вплоть до  $P(\text{O}_2) \approx 1,3$  Па, после чего она резко падает. Скорость же двухатомных частиц (YO, BaO, CuO и  $\text{O}^{2+}$ ) уменьшается по логарифмическому закону.

Дальнейшее повышение давления приводит к формированию в газе многоатомных кластеров и аэрогельных структур [86–88]. При распространении пароплазменного потока в инертной газовой среде ( $P \geq 130$  Па) пучок расширяется и охлаждается. На определенной стадии достигаются условия, когда давление пара совпадает с давлением насыщенного пара при данной температуре. В этом случае начинается конденсация с образованием жидких, однократно заряженных микрочастиц, поскольку центрами зарождения являются ионы плазмы [87]. В процессе разлета жидкие капли могут объединяться друг с другом (коагуляция) и нейтрализовать свой заряд. Дальнейшее понижение температуры инициирует кристаллизацию капель, а их объединение приводит к образованию фрактальных структур.

Это экспериментально подтверждено в [88] при распылении Ti и Fe в среде He или Ar. Кластеры имели фрактальную размерность  $D_f \approx 1,8 - 1,9$  и содержали от 3000 до 5000 частиц.

### **1.6. Тонкопленочные слои, осажденные импульсным лазерным распылением**

Для метода лазерного испарения не существует принципиальных ограничений на получение тонкопленочных объектов любых химических элементов и соединений, за исключением тех, которые при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Развитие и применение метода сопровождается все возрастающим числом научных публикаций в журналах разной направленности. Из них несравненно большая часть включает исследования сплавов и химсоединений, основные результаты которых отражены в обзорных работах, например, [27, 30, 31, 32, 38, 52, 66]. Гораздо меньшее число исследований посвящено формированию тонкопленочных структур из одноэлементных мишеней. Ввиду этого обстоятельства, а также учитывая то, что данная работа посвящена, в первую очередь, исследованию структур, формирующихся при лазерном распылении одноэлементных мишеней, стоит кратко перечислить (не претендуя на полноту охвата) имеющиеся данные о конденсатах, полученных лазерным испарением мишеней из элементов различных групп периодической системы. Авторские данные при этом опущены, поскольку их изложению посвящены нижеследующие разделы работы.

**Подгруппа I б.** Данные о напылении Ag на подложку SiO<sub>2</sub> при  $T_{\text{II}} = 200 - 250$  °C (лазер на стекле с Nd<sup>3+</sup>,  $\tau_{\text{II}} = 3 \cdot 10^{-8}$  с,  $q = 5 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^9$  Вт · см<sup>-2</sup>) и на подложку NaCl (частотный CO<sub>2</sub> лазер) приведены соответственно в [52] и [31]. В обоих случаях структура пленок является поликристаллической.

**Подгруппа II б.** Поликристаллические пленки Cd на NaCl получены в [31]. Отмечается высокая эффективность испарения Cd, связанная с низкой температурой кипения и теплотой испарения.

**Подгруппа III б.** Данные о лазерном напылении Gd и Dy на NaCl имеются в [31]. На электронограммах пленок присутствуют размытые

кольца, однако авторы склонны трактовать структуру как мелкокристаллическую, а не как аморфную.

**Подгруппа IV а.** Углерод. При различных режимах лазерного распыления графита, как правило, образуются аморфные конденсаты. В некоторых случаях удается получить аморфные алмазоподобные пленки, которые имеют сходство со свойствами алмаза (твердость, химические и оптические свойства), но отличаются тем, что состоят из смеси аморфного и кристаллического состояния с включениями графита [89–92]. Гидрогенизация конденсата путем распыления графита в атмосфере  $H_2$  способствует стабилизации  $sp^3$  координации и усилению алмазоподобных характеристик [92].

Кремний и германий. Монокристалльные слои Si и Ge были получены при распылении соответствующих мишеней эксимерным KrF лазером ( $\lambda = 248$  нм,  $q = 10^7 - 10^8$  Вт · см<sup>-2</sup>,  $\nu = 10$  Гц). Эпитаксиальный рост Si имел место на подложках (100) Si при  $T_{\Pi} = 700$  °C, а Ge – на подложках (100) GaAs при 300–450 °C [93]. Слои Ge имели  $p$ -тип проводимости, концентрация носителей заряда составляла  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Олово. Тепловые эффекты и структура поликристаллических конденсатов Sn изучены в [70–72]. Использовали рубиновый и ИАГ : Nd<sup>+3</sup> лазеры. Подложками служили сколы KCl и пленки C. В зависимости от мощности световых импульсов и положения подложки реализуются механизмы конденсации пар-жидкость-кристалл или пар-кристалл. Смена механизмов конденсации может быть обусловлена дополнительным подогревом подложки при осаждении ЛЭП.

**Подгруппа IV б.** Титан, цирконий и гафний. Упоминание о лазерном испарении этих элементов с помощью CO<sub>2</sub> лазера типа ТЕА в вакууме  $\sim 0,01$  Па приведено в [31]. Электронограммы пленок, осажденных на NaCl, свидетельствуют о том, что формируется либо аморфная, либо мелкодисперсная структура с размерами кристаллитов менее 10 нм. В пользу кристаллическости Ti свидетельствуют также результаты работы [94]. Поликристаллические слои титана со структурой  $\omega$  – фазы (гексагональная решетка, характерная для титана в напряженном состоянии) получены в [95] посредством распыления мишени импульсами CO<sub>2</sub> – лазера на подложках SiO<sub>2</sub> и  $\langle 001 \rangle$  Si. Известно, что конденсаты Ti очень чувствительны к ки-

слородсодержащим примесям остаточной атмосферы испарительной камеры и примесям, адсорбированным на поверхности подложки. Вследствие этого они легко образуют моноокиси  $TiO_x$  различных составов или гексагональные фазы, которые идентифицируются как твердые растворы кислорода в  $\alpha$ -титане [96]. При лазерно-дуговом испарении Ti в вакууме  $P \leq 10^{-4}$  Па на подложках Si(111) и NaCl формировались мелкокристаллические осадки не Ti, а TiO или TiN [97]. Точная идентификация фаз не приведена ввиду близости параметров решеток TiO и TiN.

Лазерное испарение Zr при  $P(O_2) \approx 1,3-0,13$  Па приводит к формированию  $ZrO_2$ . При  $T_{\Pi} \approx 270$  °С с ростом толщины наблюдался переход от аморфного к кристаллическому состоянию [80].

**Подгруппа V а и VI б.** Пленки Bi исследованы в [31, 52]. Во всех случаях отмечено образование кристаллических конденсатов. Согласно [52] начало ориентированного роста Bi на слюде, KBr(100) и KCl(100) начинается при  $T_{\Pi} \geq 20$  °С. В пленках наблюдали квантовые размерные эффекты, в частности, рост ширины запрещенной зоны с уменьшением толщины пленки. Лазерное испарение Se и Te приводит к формированию аморфных конденсатов. Такие пленки получены в [98, 99] на подложках из ситала и ЩГК при комнатной температуре при распылении мишеней импульсами  $YAG^{+3}$  – лазера в режиме модулированной добротности. Они легко кристаллизуются при прогреве электронным лучом в микроскопе. При  $T_{\Pi} = 100$  °С сразу растет кристаллический слой Te. В этом случае на монокристалльных пленках PbTe реализуется эпитаксиальное соотношение  $(10\bar{1}1)$ ,  $[11\bar{2}0]$  Te //  $(001)$ ,  $[1\bar{1}0]$  PbTe [98].

**Подгруппа V б и VI б.** Элементы этих подгрупп являются тугоплавкими металлами, что затрудняет их получение в тонкопленочном состоянии. Мишени Nb, Ta, Mo и W практически не испарялись частотным  $CO_2$  лазером типа ТЕА в вакууме 0,013 Па даже при энергии импульса 15 Дж [31]. Аморфные конденсаты Mo и W получены в [95]. Не исключено, что аморфное состояние в этом случае может быть инициировано газами остаточной атмосферы испарительной камеры. Использование лазера на стекле с  $Nd^{3+}$  при плотности мощности  $q = 5 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^9$  Вт  $\cdot$  см $^{-2}$  позволило получить полукристаллические пленки V, Nb, Ta, Mo и W на подложках GaAs(100) и  $SiO_2$  при  $T_{\Pi} = 150-250$  °С [52].

**Подгруппа VIII б. Железо, кобальт и никель.** Лазерные конденсаты на NaCl, полученные распылением железа частотным CO<sub>2</sub> лазером, исследованы в [31]. Методом электронографии установлено, что формируется либо аморфный, либо мелкодисперсный конденсат с размерами кристаллитов менее 10 нм. Анализ мессбауэровских спектров ядер Fe<sup>57</sup> в железной пленке толщиной 70 нм показал, что имеются особенности, характерные для ультрамалых суперпарамагнитных частиц. В частности, для частиц с размером < 5 нм мессбауэровский спектр имеет вид уширенного дуплета. На основании этого сделано заключение, что конденсаты железа мелкодисперсны, а не аморфны. Аморфные конденсаты на основе Fe типа металл-металлоид получены при распылении мишени сплавов Fe-10Cr-4Si-16B, Fe-10Cr-13P-7B [100].

При распылении Co в диапазоне интенсивностей  $q = 10^{11} - 10^{14}$  Вт · см<sup>-2</sup> при частоте следования импульсов 50 Гц в осаждаемых пленках преобладает высокотемпературная ГЦК фаза, а не равновесная ГПУ фаза [51]. По мнению авторов это связано с образованием в конденсированном слое «тепловых пиков» во время торможения высокоэнергетичных частиц ЛЭП. В таких областях, включающих  $10^2 - 10^3$  атомов, мгновенное повышение температуры может достигать  $10^4$  К, что инициирует кристаллизацию Co в более энергоемкой модификации. Переход ГЦК → ГПУ при охлаждении задерживается из-за большой дисперсности ГЦК-фазы. Отмечается, что пленки кобальта при лазерном напылении в режиме НИ становятся электрически и структурно сплошными при гораздо меньших толщинах, чем в случае традиционного термического испарения.

При распылении Ni в условиях, упомянутых выше для молибдена и вольфрама [95], формируется аморфная структура.

В заключение данной главы нельзя не упомянуть о создании многослойных периодических структур, получаемых последовательным распылением одноэлементных мишеней. Такие сверхрешетки имеют период в несколько десятков ангстрем и используются в качестве зеркал для электромагнитного излучения с длиной волны  $\lambda = 2,5 - 30$  нм. Преимущества лазерного метода их напыления состоят в том, что за один импульс излучения можно наносить сверхтонкие слои вещества, а также в том, что стадия наступления их сплошности реализуется при меньших эффективных

толщинах. Контролировать толщину слоя легко по числу импульсов излучения ОКГ. Исследование свойств и стабильности таких пленок проведено в [101] на примере многослойных композиций металл-металл (Ni-Ti, Ni-Sc) и металл-углерод (Ni-C, W-C). При комнатной температуре в течение длительного периода (восемь месяцев) сохраняется стабильность структуры и свойств. Структурная деградация происходит при отжиге (150–250 °С в течение нескольких часов) вследствие взаимной диффузии вещества между слоями сверхрешетки.



## Глава 2

### СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРЕНИЕМ БЛАГО- РОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 2.1. Осаждение пленок и анализ их структуры

Пленки осаждали на различных подложках, помещая их на пути распространения пароплазменного потока, формирующегося в результате распыления мишени импульсами излучения ОКГ. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.1 [102].

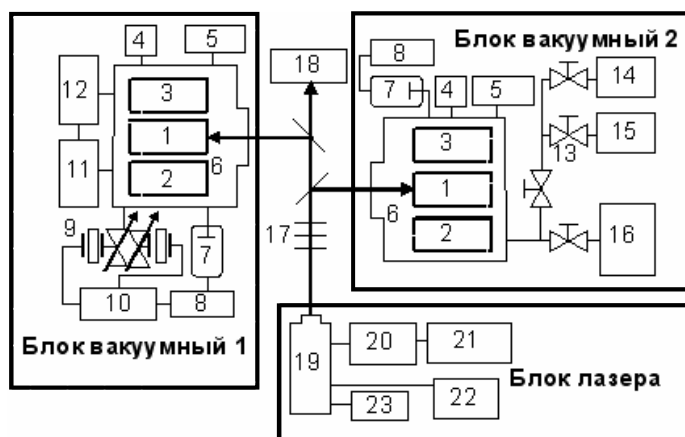


Рис. 2.1. Схема установки для лазерного осаждения пленок. Блок 1 (система вакуумирования диффузионная). Блок 2 (система вакуумирования магниторазрядная). 1 – испарительный модуль; 2 – привод мишени; 3, 4 – манипуляторы; 5 – блок измерительной аппаратуры; 6 – рабочий объем испарительной камеры; 7 – датчик давления; 8 – вакуумметр; 9, 10 – натекабель и блок управления (СНА); 11, 12 – автоматическая система вакуумирования и блок управления; 13 – вакуумные вентили; 14, 15 – насосы цеолитовые; 16 – насос магниторазрядный; 17 – набор нейтральных фильтров; 18 – измеритель энергии лазерного излучения. Блок лазера; 19 – излучатель; 20 – модулятор МИЛ-31; 21 – генератор импульсов напряжения МГИН-5; 22 – блок охлаждения; 23 – лазер газовый [102]

Она включает испарительную камеру с системой откачки, распылительный и юстировочный лазеры, систему напуска и контроля давления газа, привод движения мишени, а также регистрирующие и измерительные

приборы. Вакууммирование испарительной камеры осуществляли как масляными, так и безмасляными средствами откачки. В первом случае рабочий вакуум составлял  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па, а во втором  $\sim 10^{-5}$  Па, что достигалось с помощью насосов типа НМДО. Мишень распыляли импульсами наносекундной длительности излучения лазера на АИГ:  $\text{Nd } 3^+$  (типа ЛТИПЧ-5) в режиме модулированной добротности. Длительность импульса излучения  $\tau_{\text{и}}$  составляла  $\sim 15$  нс. Частоту следования  $\nu$  могли ступенчато изменять в области значений 12,5–100 Гц. Для сопоставления результатов структурных исследований пленок в отдельных случаях использовали лазер с миллисекундной длительностью импульсов излучения типа ГОР-100 М (на рубине).

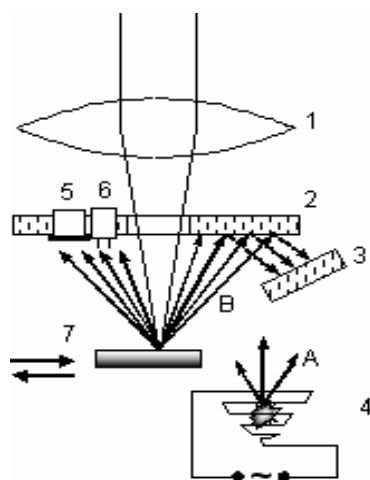


Рис. 2.2. Схема испарительного модуля лазерного и лазерно-термического осаждения пленок: 1 – фокусирующая линза; 2 – подложка для осаждения пленки из первичного потока; 3 – подложка для осаждения пленки из вторичного потока, образованного распыленными и отраженными от подложки 2 атомами; 4 – резистивный испаритель; 5 – кварцевый измеритель толщины; 6 – двойной электрический зонд; 7 – мишень [103]

Схема испарительного модуля для осаждения пленок в режиме НИ показана на рис. 2.2 [103, 104]. Световой луч вводили в испарительную камеру и линзой 1 фокусировали на распыляемой мишени 7. Частицы ЛЭП на стадии инерциального разлета в направлении, противоположном световому лучу, бомбардировали поверхность подложки 2, что способствовало ее очистке и созданию радиационных дефектов в поверхностном слое. На

этой подложке конденсировали первичную пленку непосредственно из плазменного факела. В некоторых экспериментах в испарительном модуле устанавливали и подложку 3. На внутренней стороне этой подложки могла конденсироваться вторичная пленка, образованная из потока распыленных и отраженных (от поверхности подложки 2) атомов. Резистивный вольфрамовый испаритель 4 мог использоваться для термического подпыления атомов в зону конденсации подложки 2. Скорость термического испарения составляла  $\sim 0,3 - 1 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Мишенями служили пластинки испаряемых материалов, укрепленные на перемещающемся координатном столике, что позволяло сканировать поверхность мишени лазерным лучом. Необходимость сканирования связана с тем, что в точке воздействия сфокусированного лазерного луча образуется эрозионный кратер, что со временем снижает эффективность распыления вещества. Сканирование также уменьшает брызговой эффект, который обусловлен взрывным характером испарения мишени.

Описанная методика позволяла получать пленки следующих видов:

- Первичные, т.е. конденсированные непосредственно из ЛЭП на подложке 2.
- Вторичные – конденсированные на подложке 3 из потока распыленных и отраженных атомов от подложки 2.
- Пленки, полученные при термическом испарении вещества  $A$  в плазме того же вещества  $A$  (моновариантное соосаждение), и пленки, полученные, когда термическое испарение вещества  $A$  проводили в плазме вещества  $B$  (бинарное соосаждение).
- Многослойные пленки при последовательном лазерном испарении мишеней.
- Конденсаты, осажденные в контролируемой газовой атмосфере.

Энергию импульсов лазерного излучения измеряли непосредственно перед распылением мишени. Для этого перед входным окном испарительной камеры на общей оптической оси системы помещали измеритель энергии излучения (ИКТ-1Н) и регистрировали поглощенную энергию одного или серии импульсов. Зная поглощенную энергию, длительность импульса  $\tau_n$  и площадь фокального пятна  $S$ , находили плотность мощности лазерного излучения  $q$  в точке испарения мишени. Площадь фокального пятна опре-

деляли с помощью оптического микроскопа по диаметру эрозионного следа, оставляемого лазерным лучом на фотопластинке. Типичные значения параметров излучения приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Характерные параметры лазерного распыления мишени

$\lambda$ (мкм)	$\tau_{\text{и}}$ (с)	$\tau_1$ (с)	$S$ (см <sup>2</sup> )	$\varepsilon_1$ (Дж)	$q$ (Вт·см <sup>-2</sup> )	$\nu$ (Гц)
1,06	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0,01–0,05	$(1-5) \cdot 10^9$	12,5–100

*Примечания:*  $\lambda$  – длина волны оптического излучения;  $\tau_{\text{и}}$  – длительность импульса оптического излучения;  $\tau_1$  – длительность импульса конденсации пароплазменного потока;  $S$  – площадь светового пятна на поверхности мишени;  $\varepsilon_1$  – энергия одиночного светового импульса;  $q$  – плотность потока лазерного излучения;  $\nu$  – частота следования импульсов.

Когда плотность мощности излучения  $q$  в точке испарения составляет  $\geq 10^9$  Вт · см<sup>-2</sup>, вещество выносится из мишени в виде низкотемпературной лазерной эрозионной плазмы. Плотность потока  $j$  ионов ЛЭП измеряли двойным электрическим зондом 6 (рис. 2.2), который помещали в плоскости подложки. В процессе эксперимента измеряли ионный ток насыщения  $j^+$  и электронную температуру  $T^-$  плазмы по формуле [105]:

$$k_A T^- = \frac{e j_0^+}{2 \left( \frac{dj}{dU} \right)_{U=0} - \left( \frac{dj^+}{dU} \right)}, \quad (2.1)$$

где  $j$  – ток во внешней цепи;  $U$  – напряжение на зондах;  $k_B$  – постоянная Больцмана. Типичная вольтамперная характеристика двойного электрического зонда в случае распыления серебра [103] показана на рис. 2.3. Значения  $j_0^+$ ,  $(dj/dU)_{U=0}$  и  $(dj^+/dU)$  определяли по графику вольтамперной характеристики. Характерные значения  $j$  и  $T^-$  составляли  $10^{13} - 10^{14}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и 4 – 9 эВ соответственно в зависимости от расстояния мишень-подложка, варьируемого в пределах 1–4 см. В отдельных случаях контроль состава лазерной эрозионной плазмы проводили на лазерном масс-спектрометре «ЭМАЛ-2». Рабочий интервал масс-спектрометра составлял от 12 до 256 атомных единиц массы. Масс-спектры фотографировали на фотопленку, а интенсивность линий определяли фотометрированием.

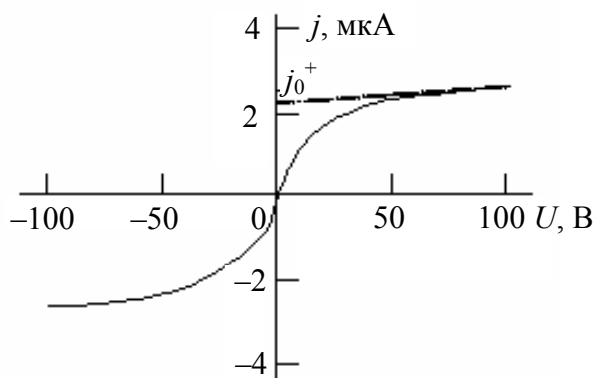


Рис. 2.3. Вольтамперная характеристика двойного электрического зонда при лазерном распылении мишени серебра [103]

Особенности метода лазерного испарения учитывали при выборе размера и геометрии размещения подложек. Поскольку угол разлета ЛЭП порядка 1 ср [46], а энергия частиц убывает с увеличением отклонения от нормали к поверхности мишени, подложки помещали вблизи оси светового луча (рис. 2.2). Подложками служили кристаллы ЩГК, слюда, кремний в ориентации (100), пластины стекла и стеклоуглерода, а также пластины различных металлов. Поверхности (001)КСI готовили раскалыванием кристалла по плоскостям спайности, а поверхности (011) и (111) – методом шлифования и полирования. Конструкция испарительного модуля обеспечивала возможность изменять угол осаждения ЛЭП, нагревать подложки и контролировать их температуру. Перемещаемая заслонка позволяла получать пленки с разной эффективной толщиной в процессе одного цикла распыления мишени.

Пленочные образцы отделяли в дистиллированной воде или отрывали от подложек 10%-ным раствором желатина, после чего переносили на предметные сетки для электронномикроскопических исследований. Несплошные пленки укрепляли тонким аморфным слоем углерода. Структурные исследования проводили методами электронографии и электронной микроскопии. Большинство исследований проведено на приборе ЭМВ-100Л. В тех случаях, где требовалось высокое разрешение, использовали микроскопы JEM-100CX фирмы «JEOL» (Япония) и EM-10 фирмы

«OPTON» (ФРГ) на ПО «Электрон» в г. Сумы.

Основными параметрами, характеризующими рост пленки при импульсном лазерном распылении, являются толщина слоя  $d_1$ , осаждаемого за один импульс конденсации, мгновенная скорость роста пленки  $V_1$  во время осаждения одного импульса конденсации длительностью  $\tau_1$  и эффективная скорость роста пленки  $V_3$ , равная отношению толщины осажденного слоя  $d$  ко всему времени конденсации  $t$  ( $V_3 = d/t$ ). В области толщины пленок, пригодных для исследования методами электронной микроскопии, весьма точно выполняется линейная зависимость  $d$  от  $t$ . Отклонения при длительном испарении мишени в режиме сканирования обусловлены развитием и наложением друг на друга эрозионных кратеров. Поэтому для тонких пленок (например, Au, Ag толщиной менее 50 нм) в процессе роста  $V_3$  постоянна и  $d_1 = V_3/\nu$ , а  $V_1 \approx d_1/\tau_1$ . В случае испарения в режиме НИ величина  $\tau_1 \approx 1$  мкс, что обуславливает высокие значения мгновенной скорости роста  $V_1$ . Таким образом, для определения параметров конденсации необходимо точно измерять толщину осажденной пленки  $d$ . Величину  $d$  контролировали кварцевыми микровесами 5 (рис. 2.2) по изменению  $\Delta f$  частоты колебаний кристаллического кварцевого резонатора (ККР). Для тонких пленок, когда выполняется условие  $\Delta \nu \ll \nu_0$  ( $\nu_0$  – резонансная частота ККР), имеет место линейная зависимость  $f = C_f d$ , где  $C_f$  – чувствительность преобразователя [106]. В работе использовали ККР, имеющий  $f_0 = 3,3$  МГц. Для определения  $C_f$  и толщины  $d$  использовали оптический метод линий равного хроматического порядка (ЛРХП) Толанского [107], который позволял измерять толщину пленки, начиная с 4 нм. Резонансные колебания ККР возбуждали промышленным прибором КИТ-1, частоту  $f$  измеряли электронно-счетным частотомером Ф-5137 с точностью  $\pm 1$  Гц, а  $\Delta f$  определяли по разности значений  $f$  до и после конденсации пленки. Таблицовочный график зависимости  $f$  от  $d$  при напылении пленок Ag показан на рис. 2.4. Чувствительность  $C_f$ , определенная по такому графику для золота, серебра и алюминия, составляла соответственно 1,67; 0,90 и 0,23 Гц · нм<sup>-1</sup>.

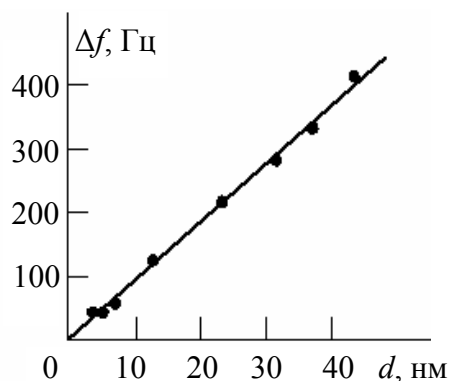


Рис. 2.4. Тарировочный график зависимости изменения частоты  $\Delta f$  кварцевого резонатора от толщины слоя серебра  $d$ , осажденного лазерным распылением

## 2.2. Зародышеобразование и начальные стадии роста

Начальные стадии роста островковых пленок благородных металлов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии с применением методов статистической обработки снимков. Островковые пленки золота осаждали в безмасляном вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па лазерным распылением мишени импульсами ОКГ на подложках (001)KCl при комнатной температуре ( $\sim 290$  К). Параметры распыления: плотность потока излучения  $q \approx 3 \cdot 10^9$  Вт  $\cdot$  см $^{-2}$ ; частота следования импульсов  $\nu = 25$  с $^{-1}$ ; скважность импульсов  $\xi = 4 \cdot 10^4$ . Параметры роста пленки следующие: толщина слоя, осаждаемого за один импульс конденсации,  $d_1 = 0,003$  нм; мгновенная скорость роста пленки  $V_1 \approx 3000$  нм  $\cdot$  с $^{-1}$ ; эффективная скорость роста  $V_3 \approx 0,08$  нм  $\cdot$  с $^{-1}$ . Число атомов, осаждаемых на единичной площадке за каждый импульс конденсации,  $j_1 \approx 1,8 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ .  $j_1 = N_A d_1 \rho / \mu$ , где  $N_A$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ );  $\rho$  – плотность золота ( $19,32$  г  $\cdot$  см $^{-3}$ ) и  $\mu$  – молярная масса золота ( $196,97$  г/моль).

Две последовательные микрофотографии, отражающие рост пленки Au на островковой стадии, приведены на рис. 2.5, а и 2.5, б [108]. Островки Au располагаются по поверхности (001) KCl равномерно с постоянной плотностью  $n_s$ . Величина  $n_s$  в широком интервале толщин (от начальных, доступных для визуализации стадий и практически до стадии коалесценции) сохраняет постоянное значение, равное  $(1,6 - 1,8) 10^{12}$  см $^{-2}$ .

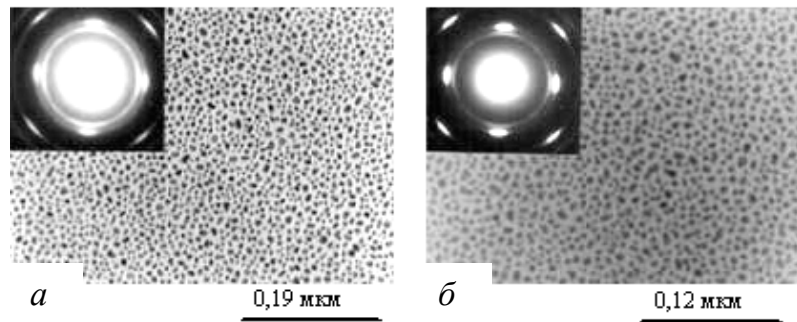


Рис. 2.5. Пленка золота на островковой стадии роста. Осаждение в вакууме из лазерной эрозионной плазмы на подложку (001)KCl при комнатной температуре: *a* – время конденсации 30 с; *б* – время конденсации 90 с [108]

Первый микроснимок соответствует эффективной толщине пленки  $d_s \approx 0,2$  нм; средний размер островков  $r_s \approx 3$  нм; плотность островков  $n_s \approx 1,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и коэффициент заполнения поверхности подложки  $\theta_s \approx 15$  %. Для второго снимка (время осаждения 90 с)  $d_s \approx 0,6$  нм;  $r_s \approx 4,5$  нм;  $n_s \approx 1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ;  $\theta_s \approx 25$  %.

Постоянство  $n_s$  в широком интервале толщин свидетельствует о завершении процесса зарождения и выявлении всех сформировавшихся зародышей на самых ранних стадиях роста пленки. Это позволяет по полученным микрофотографиям судить о пространственном распределении (ПР) центров зарождения Au на (001) KCl путем сопоставления его с теоретическим, описывающим систему с заведомо известным распределением частиц (рис. 2.6). Например, хаотически разбросанные по поверхности частицы (т.н. поле случайных точек) описываются распределением Пуассона [3, 109, 110]:

$$P_m(k) = \frac{(\bar{k}_A)^k}{k!} \exp(-\bar{k}_A), \quad (2.2)$$

где  $P_m(k)$  есть вероятность обнаружения при  $m$  испытаниях  $k$  частиц в произвольно взятой ячейке микрофотографии;  $\bar{k}_A$  – выборочное среднее число частиц в ячейке, зависящее от  $n_s$  и размера ячейки. Тогда теоретическая частота появления  $k$  частиц в ячейке  $Y_k = P_m(k) \cdot m$ . Гипотезу о статистически независимом ПР островков проверяли методом ячеек, успешно развиваемым в работах [109, 111–114]. Поле электронномикроскопического снимка разбивали на  $m$  (объем выборки) квадратных ячеек и определяли



число островков  $k$  в каждой из них, что позволяло определить эмпирическую частоту  $X_k$  появления  $k$  частиц в ячейке. Число  $m$  варьировали в интервале 160–200, а сторона каждого квадрата  $a$  составляла 11–90 нм. Это исключало влияние способа обработки снимка на результат трактовки ПР. Установлено, что во всем интервале толщин на островковой стадии роста ПР частиц не является статистически независимым, т.к. не соответствует распределению (2.2). На рис. 2.6 представлены полигоны наблюдаемых частот,  $X_k$  и теоретических  $Y_k$ , соответствующих микрофотографиям рис. 2.5, *а*, *б*. Экспериментальные графики уже теоретических (пуассоновских), что соответствует меньшей вероятности обнаружения как меньших, так и больших значений  $k$ . Проверку гипотезы о случайном распределении островков проводили по критерию  $\chi^2$  («Хи квадрат» Пирсона). Наблюдаемое значение критерия  $\chi^2_n$ , согласно [110], определяли как:

$$\chi^2_i = \sum_{\tilde{s}} \frac{(X_k - Y_k)^2}{Y_k}, \quad (2.3)$$

где суммирование проводят по частичным интервалам выборки, число которых есть  $\tilde{s}$  (для рис. 2.6  $\tilde{s} = 10$ ).

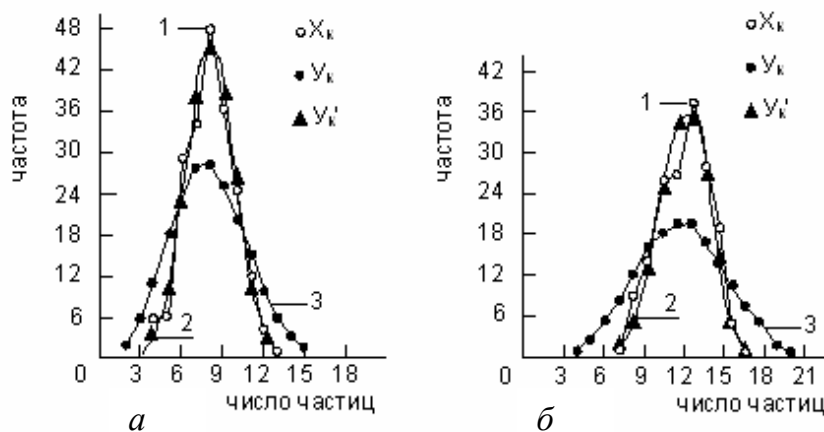


Рис. 2.6. Сопоставление наблюдаемых  $X_k$  и теоретических  $Y_k$  частот появления к островков в ячейке: 1 – полигон эмпирических частот  $X_k$ ; 2 – нормальная кривая, построенная по выравнивающим частотам  $Y'_k$ ; 3 – полигон теоретических частот  $Y_k$ , соответствующих распределению Пуассона; *а* – эффективная толщина пленки  $d_3 = 0,2$  нм, выборочное среднее число частиц в ячейке  $\bar{k}_B = 8,03$ , выборочное среднее квадратичное отклонение  $\sigma_B = 1,77$ , объем выборки  $m = 200$ , сторона ячейки  $a = 22,2$  нм; *б* –  $d_3 = 0,6$  нм,  $\bar{k}_B = 11,58$ ,  $\sigma_B = 83$ ,  $m = 168$ ,  $a = 26,7$  нм

Критическую точку  $\chi^2_{\kappa}(\alpha, f)$  находили по таблице критических точек распределения  $\chi^2$  по заданному уровню значимости  $\tilde{\alpha}$  и числу степеней свободы  $f = \tilde{s} - 1 - \tilde{r}$ , где  $\tilde{r}$  – число параметров предполагаемого распределения. В случае распределения Пуассона оценивают один параметр  $\bar{k}_B$ , поэтому  $\tilde{r} = 1$  и  $f = \tilde{s} - 2$ . Поскольку во всех исследованных случаях  $\chi^2_{\text{н}} > \chi^2_{\kappa}$ , гипотеза о случайном распределении островков должна быть отвергнута. Например, распределению на рис. 2.6 а при  $\tilde{\alpha} = 0,05$  и  $f = 10 - 2$  соответствует  $\chi^2_{\text{н}} = 41,1$ , что значительно превосходит  $\chi^2_{\kappa} = 15,5$ . То же относится и к распределению на рис. 2.6 б, для которого  $\chi^2_{\text{н}} = 48,7$ , что также превосходит  $\chi^2_{\kappa} = 15,5$ .

Для сравнения на рис. 2.6 приведены нормальные кривые, построенные по тем же опытным данным. Выравнивающие частоты непрерывного распределения  $Y'_k$  найдены как:

$$Y'_k = m \frac{1}{\sigma_{\hat{A}} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(k - \bar{k}_{\hat{A}})^2}{2\sigma_{\hat{A}}^2} \right], \quad (2.4)$$

где выборочное среднее квадратичное отклонение  $\sigma_{\hat{A}} = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2} = 1,77$ .

Сопоставление кривой, описывающей дифференциальную функцию общего нормального распределения (2.4) (умноженную на  $m$ ), и полигона эмпирических частот  $X_k$  указывает на их удовлетворительное совпадение. Как и в предыдущем случае, для проверки гипотезы, что генеральная совокупность распределена нормально, вычисляли по формуле (2.3) наблюдаемое значение критерия  $\chi^2_{\text{н}}$ , по заданному уровню значимости  $\tilde{\alpha} = 0,05$  и числу степеней свободы  $f = \tilde{s} - 3$  (для нормального распределения оценивается два параметра:  $\bar{k}_B$  и  $\sigma_B$ , поэтому  $\tilde{r} = 2$ ) находили критическую точку  $\chi^2_{\kappa}(\alpha, f)$ . Поскольку  $\chi^2_{\text{н}} = 6,22 < \chi^2_{\kappa} = 14,1$ , данные эксперимента согласуются с гипотезой о нормальном распределении генеральной совокупности.

Отклонение наблюдаемого пространственного распределения островков (ПРО) от пуассоновского свидетельствует о существовании корреляции в расположении частиц, связанных с преимущественным зарождением островков на дефектах подложки и их взаимодействием между собой. Учет корреляции между положениями различных частиц проводили так же, используя метод ячеек. Для этого, следуя [3, 112], вводили корреляционную

функцию  $\psi(r) = n_{12} - n_s$ , где  $n_{12}dS_2$  – вероятность нахождения частицы на элементе площади  $dS_2$ , при условии, что другая частица находится на элементе  $dS_1$ , на расстоянии  $r$ .  $n_s dS$  – вероятность нахождения частицы на элементе  $dS$ . Согласно [3, 112–115], среднее число  $\langle k \rangle$  и дисперсию  $\sigma^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2$  числа частиц в ячейке можно выразить через интеграл  $\Psi(r)$  от  $\psi(r)$  по площади ячейки  $S$ :

$$\Psi(r) = \int_{(S)} \psi(r) dS = 2\pi \int_{r_0}^r \psi(r) r dr = \frac{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2}{\langle k \rangle} - 1, \quad (2.5)$$

где нижний предел интегрирования учитывает конечный размер островка, а верхний  $r = a/\sqrt{\pi}$  определяется размером ячейки со стороной  $a$ . Зависимость  $\Psi(r)$  находили согласно (2.5), определяя  $\langle k^2 \rangle$  и  $\langle k \rangle$  для ячеек разных размеров. Полученные данные приведены на рис. 2.7, а [108]. Поскольку во всех случаях  $\Psi(r) < 0$ , то и  $\psi(r) < 0$ , что означает понижение вероятности образования зародыша в окрестности площадки, занятой другим зародышем. Полученная кривая может быть аппроксимирована выражением вида:

$$\Psi(r) = C_1 \exp(-\alpha r) - C_2, \quad (2.6)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  численные константы, а  $\alpha^{-1}$  можно рассматривать как радиус взаимодействия частиц [98]. Экспериментальные точки кривой на рис. 2.7, а в координатах  $\ln \Psi(r) - r$  ложатся на прямую линию, наклон которой позволяет определить  $\alpha$ , а точка пересечения с осью ординат –  $C_1$ . Вид  $\psi(r)$  находили из соотношений (2.5) и (2.6) путем дифференцирования по  $r$ :

$$\psi(r) = -\frac{A}{r} \exp(-\alpha r), \quad (2.7)$$

где  $A = \alpha C_1 / 2\pi = 3 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$ ,  $\alpha = 0,14 \text{ нм}^{-1}$ . Полученное значение радиуса взаимодействия частиц  $\alpha^{-1} \approx 7,1 \text{ нм}$  почти равно среднему расстоянию между частицами  $(n_s)^{-\frac{1}{2}} \approx 7,7 \text{ нм}$ , что соответствует взаимодействию островка лишь с ближайшим соседом. Кроме того, данные величины близки к радиусу корреляции дефектов в KCl, который, по оценкам [97], порядка 10 нм. Это свидетельствует о преимущественном расположении центров конденсации золота на дефектах подложки.

Вероятность нахождения зародыша на расстоянии  $r$  от другого фиксированного островка характеризуется бинарной корреляционной функцией  $W(r) = n(r) / n_s$ , которая согласно [3, 116] имеет вид:

$$W(r) = 1 - \frac{A \exp(-\alpha r)}{n_s r} \quad (2.8)$$

График этой функции показан на рис. 2.7, б (кривая 1). Там же для сравнения приведены литературные данные для островковых пленок золота, полученных термическим испарением с меньшими значениями  $n_s$  (кривые 2 и 3).

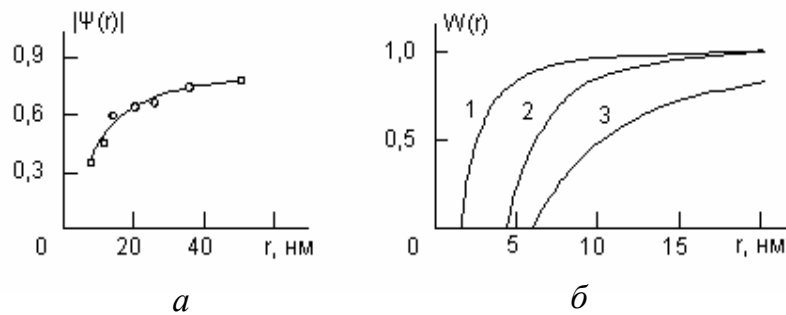


Рис. 2.7. Результаты статистической обработки картин пространственного распределения островков Au при лазерной конденсации золота: а – зависимость модуля корреляционного интеграла от размера ячейки; б – бинарные корреляционные функции при различных плотностях островков. 1 – лазерное испарение:  $n_s = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [108]; 2, 3 – термическое испарение при  $n_s = 4,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и  $6,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  соответственно [112]

Приведенные графики показывают, что при лазерном испарении, как и при термическом, островки распределены не хаотически, а окружены обедненной зародышами зоной (так называемые «мертвой зоной» [3]), размер которой уменьшается с ростом  $n_s$ . Более быстрое стремление  $W(r)$  к единице, отражающее приближение взаимного расположения удаленных зародышей к хаотическому, есть также следствие повышенного значения  $n_s$ , обеспечиваемого лазерным испарением.

Как было показано выше, импульсное лазерное испарение обеспечивает более высокое значение  $n_s$  по сравнению с непрерывными методами, например, термическим испарением. Это обстоятельство является одним из ключевых, поскольку оно предопределяет раннее наступление сплош-

ности и понижение температуры эпитаксиального роста пленки [24, 117]. Для анализа полученных результатов следует выделить два момента: наличие в осаждаемом потоке ионов с энергией, достаточной для создания новых и вскрытия имеющихся дефектов подложки, а также импульсный характер поступления вещества. Присутствие в осаждаемом потоке золота ионов  $Au^{+1}$  и  $Au^{+2}$  подтверждено лазерными масс-спектрограммами и зондовыми характеристиками, снятыми в процессе конденсации золота. Факт повышения  $n_S$  при непрерывном осаждении Au в условиях электронного или ионного облучения в настоящее время сомнений не вызывает [3, 59, 61, 118]. Так, при конденсации Au на NaCl ( $T_n = 298$  K) в условиях облучения подложки ионами  $Ar^+$ , плотность островков возросла более чем в два раза по сравнению с необлученной подложкой [118]. В нашем случае величина  $n_S$  на порядок превышает плотность островков, реализуемую при термическом испарении.

Второй фактор повышения  $n_S$  – это импульсный периодический процесс поступления вещества на подложку, характеризующийся длительностью импульса конденсации  $\tau_1 \sim 10^{-6}$  с (оценка согласно (1.8) при  $L \approx 1,5$  см и  $m = 197$  а.е.м), периодом следования импульсов  $\tau_n = v^{-1} = 0,04$  с и скважностью  $\xi = \tau_n/\tau_1 \approx 10^4$ . Теоретически кинетика зародышеобразования в этих условиях изучена в работах группы Э.И. Точицкого [54–57]. Согласно [57], превышение плотности зародышей в насыщении в импульсном режиме по сравнению со стационарным  $n_S^n/n_S^c$  задается соотношением (1.11), которое при большой скважности  $\xi \gg J_{1B}$  упрощается:  $n_S^n/n_S^c \approx 1,13(J_{1B})^{1/6}$ . Безразмерная плотность потока конденсирующихся частиц  $J_{1B}$  (1.12) при разумных значениях величин  $C_0 \approx 1,2$ ;  $\sigma_c \approx 1$ ;  $D \approx 10^{-10}$  см<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup> [57] и наших опытных данных  $n_S \approx 1,7 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>,  $J_1 \approx 1,8 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>,  $\tau_n \approx 0,04$  с составляет  $J_{1B} \approx 218$ . Поэтому необходимое соотношение  $\xi = 10^4 \gg (218)^{1/3} = 6,02$  для использования (1.14) заведомо выполняется. В результате получаем, что  $n_S^n/n_S^c \approx 2,5$ . При стационарной конденсации со скоростью осаждения  $J_1/\tau_n$ , оценить  $n_S$  в насыщении можно, используя соотношение [57]:

$$n_S^c = \frac{0,6(J_{1B})^{\frac{1}{3}}}{c_0^2 D \tau_1}, \quad (2.9)$$

что дает  $n_s^c \approx 6,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Тогда наблюдаемое отношение  $n_s^n/n_s^c \approx 2,7$ , что близко к расчетному значению 2,5. Проведенные оценки показывают, что при фиксированной поверхностной плотности дефектов  $n_c$  на подложке, импульсный характер осаждаемого потока обеспечивает более высокое значение плотности зародышей  $n_s$ .

Качественное пояснение сказанного такое (рис. 2.8) [108]. Ионное облучение подложки – кристалла ЦГК инициирует образование различных дефектов с общей поверхностной концентрацией  $n_c$ . Все они являются центрами кристаллизации металла, однако характеризуются различными значениями энергии связи с адатомами  $E_c$ . Например, ориентирующие F-центры окраски являются более эффективными ловушками, чем продукты их агрегации [118]. Каждая порция осаждаемого вещества содержит  $J_1$  атомов. При импульсном поступлении вещества среднее время ожидания прихода атома из паровой фазы  $t_n \approx \tau_1 n_c / J_1$ , а при стационарном  $t_c \approx \tau_n n_c / J_1$ . Поскольку  $t_n \ll t_c$ , то вероятность образования зародыша на малоактивном центре при импульсном осаждении гораздо выше, чем при стационарном. В результате при импульсном осаждении адатомы захватываются ловушками всех типов, а при стационарном – лишь наиболее эффективными, характеризующимися высокими значениями  $E_c$ . Естественно, что в первом случае  $n_s$  будет значительно выше.

Анализ электронограмм, приведенных на рис. 2.5, свидетельствует о наличии преимущественной параллельной ориентации островков золота:

$$[110](001)\text{Au} // [110](001)\text{KCl}. \quad (2.10)$$

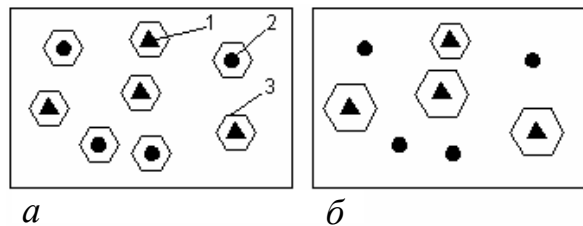


Рис. 2.8. Природа повышения плотности зародышей при импульсном осаждении пленки: *a* – импульсное осаждение, все центры заняты зародышами; *б* – стационарное осаждение, малоактивные центры свободны. 1 – активный центр, 2 – малоактивный центр, 3 – островок осажденного металла [108]

Существенно, что осаждение потока ЛЭП проводили на подложку при комнатной температуре  $T_K$ . Известно, что при традиционных непрерывных методах осаждения, ориентационные эффекты наблюдали при  $T_{II} > 420$  К [3, 119]. Априори исключить возможность локального нагрева осаждаемой пленки и приповерхностного слоя подложки нельзя, поскольку частицы ЛЭП имеют достаточно высокую энергию. Ее выделение при конденсации в течение времени  $t = \tau_1$  повышает температуру подложки на  $\Delta T_1$ , после чего она охлаждается до прихода следующего импульса. Для описания временной зависимости нагрева и последующего охлаждения подложки  $T_1(t)$  после воздействия одиночного импульса конденсации лазерной плазмы воспользуемся результатами работ [71, 72, 120]. Воздействие на поверхность полубесконечного тела потока тепла  $Q_1 = J_1 \langle \varepsilon \rangle / \tau_1$  ( $\langle \varepsilon \rangle$  – средняя энергия частиц ЛЭП) в течение времени  $\tau_1$  приводит к разогреву приповерхностного слоя подложки толщиной  $\Delta d$ :

$$\Delta d \approx 2 \sqrt{\frac{\tau_1 k_p}{\rho_p \tilde{N}_p}}, \quad (2.11)$$

где  $k_p$ ,  $\rho_p$  и  $C_p$  есть соответственно коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость вещества подложки. Для КСІ при  $\tau_1 \approx 1\text{--}4$  мкс и табличных значениях  $k_p \approx 10,2$  Вт  $\cdot$  м $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-1}$ ;  $\rho_p \approx 1989$  кг  $\cdot$  м $^{-3}$  и  $C_p \approx 695$  Дж  $\cdot$  кг $^{-1}$   $\cdot$  К $^{-1}$  [121], согласно (2.11), получим:  $\Delta d \approx 5\text{--}10$  мкм. Поскольку при лазерной конденсации неравенства  $d_1 \ll d_3 \ll \Delta d$  заведомо выполняются, то основное тепло расходуется на нагрев подложки, и тепловые характеристики вещества пленки можно не учитывать. Результат решения задачи теплопроводности дает [70–72]:

$$\dot{Q}_1(t) = \begin{cases} T_0 + \Delta T_1(t) & \text{и } \forall t \leq \tau_1 \\ T_0 + \Delta T_1(\tau_1) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\tau_1}{t}}\right) & \text{и } \forall t > \tau_1 \end{cases}, \quad (2.12, \text{ а, б})$$

где

$$\Delta \dot{Q}_1(t) = \frac{2Q_1 \sqrt{t}}{\sqrt{\pi k_p \rho_p \tilde{N}_p}}. \quad (2.12, \text{ в})$$

Соотношение (2.12, а) описывает нагрев поверхности подложки за время действия импульса осаждения, а (2.12, б) – ее остывание. Зная вели-

чину  $\langle \varepsilon_1 \rangle$ , можно оценить величину температурного скачка  $\Delta T_1(t)$  при  $t = \tau_1$ . Поскольку при фиксированной плотности мощности излучения на мишени  $q$  энергетическое распределение частиц слабо зависит от вещества мишени, то, воспользовавшись результатами [49] при  $q \approx 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и полагая  $\langle \varepsilon_1 \rangle \approx 100 \text{ эВ}$  (рис. 1.2), согласно (2.12в), получим, что  $\Delta T_1(\tau_1) \approx 0,9 \text{ К}$ .

Нагрев и охлаждение поверхности при многоимпульсном режиме осаждения пленки иллюстрирует рис. 2.9. К моменту начала 2-го импульса конденсации температура подложки равна  $T_1$ , 3-го –  $T_2$ ,  $N + 1$ -го –  $T_N$ :

$$\begin{aligned}
 T_1 &= T_0 + \Delta T_1(\tau_1) \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\tau_1}{\tau_i}} \right). \\
 T_2 &= T_0 + \Delta T_1(\tau_1) \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\tau_1}{2\tau_i}} \right) + \Delta \dot{Q}_1(\tau_1) \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{\tau_1}{\tau_i}} \right). \\
 &\dots\dots\dots \\
 T_N &= T_0 + \Delta T_1(\tau_1) \sum_{i=1}^N \left( 1 - \sqrt{1 - (i\xi)^{-1}} \right). \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

Выражение (2.13) упрощается, если воспользоваться соотношением  $\sqrt{1+x} \approx 1 + 0,5x$  и свойствами гармонического ряда, частичные суммы которого растут как  $\ln N$  [123]:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{i} = \ln N + C + \varepsilon_N, \tag{2.14}$$

где  $\lim_{N \rightarrow \infty} \varepsilon_N = 0$ , а постоянная Эйлера  $C \approx 0,577$ . С учетом (2.14), выражение (2.13) приобретает окончательный вид [122]:

$$T_N = T_0 + \frac{\Delta T_1(\tau_1)}{2\xi} (\ln N + 0,577) \tag{2.15}$$



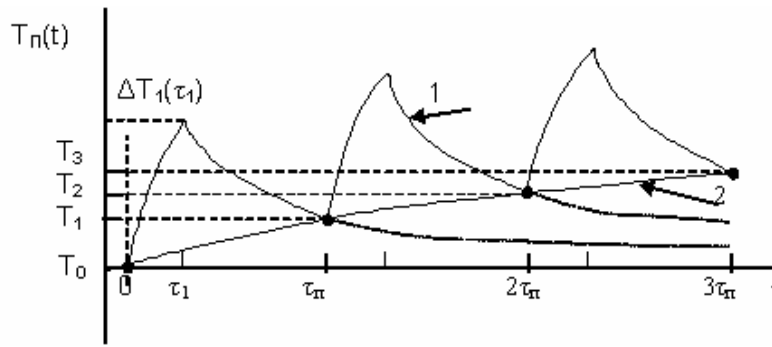


Рис. 2.9. Разогрев поверхности конденсации при осаждении лазерной плазмы. Показано три импульса конденсации. 1 – нагрев поверхности очередным импульсом. 2 – температура поверхности к моменту поступления очередной порции вещества [122]

Для получения сплошных пленок используют многоимпульсный режим распыления, при котором  $N \sim 10^4 - 10^5$ . В нашем случае, согласно (2.15), при скважности  $\xi \approx 10^4$  к моменту наступления  $N + 1$ -го импульса дополнительный разогрев подложки предыдущими импульсами общим числом  $N$  составляет пренебрежимо малую долю от разогрева одиночным импульсом  $\Delta T_1(\tau_1) : T_N - T_0 \approx 6 \cdot 10^{-4} \Delta T_1(\tau_1)$ . Таким образом, в процессе напыления температура поверхности испытывает лишь кратковременные скачки, амплитуда которых не превышает  $\sim 1$  К. Возможность получения из лазерной плазмы аморфных пленок с низкой температурой кристаллизации  $T_{кр}$  (рассмотренные ниже Se, Sb и Te, для которого  $T_{кр} \leq 303$  К), также служит доказательством отсутствия дополнительного нагрева как подложки, так и самой пленки в процессе роста.

Проведенный анализ показывает, что импульсный разогрев ростовой поверхности конденсируемой плазмой недостаточен для инициированного ориентированного роста пленки. Роль заряженных частиц с повышенной энергией в потоке ЛЭП сводится не к нагреву поверхности во время импульса осаждения, а к созданию новых, и активизации имеющихся центров ориентированной кристаллизации. Электронное и ионное облучение подложки ЩГК приводит к образованию дефектов типа центров окрашивания, преимущественно  $F$ -центров [124, 125]. Например, общепринятая модель  $F$ -центра – это анионная вакансия, захватившая электрон;  $F^-$ -центр – ани-

онная вакансия, захватившая два электрона;  $F^+$ -центр (или  $\alpha$ -центр) – это анионная вакансия [126]. Эти дефекты являются ориентирующими центрами кристаллизации. В работах И.Е. Иевлева с сотрудниками [3, 59, 127] показано, что в окрестности  $F^+$ -центра на расстоянии нескольких ангстрем энергия адсорбции атома Au на поверхности ЩГК увеличивается в 2 - 3 раза, причем наибольшая энергия связи металл-подложка достигается в ориентации (2.10). Геометрический анализ возможных сопряжений малоатомных комплексов на поверхности (001) ЩГК, приведенный в монографии Л.С. Палатника и И.Н. Папирова [1], а также расчет М.Д. Долгушина [128] энергии взаимодействия адатома Au с ионом щелочного металла в точке локализации  $F$ -центра окраски, позволяют представить следующую схему зарождения (рис. 2.10). Захваченный  $F$ -центром адатом располагается на одинаковом расстоянии от всех пяти его окружающих ионов  $K^+$ , занимает положение бывшего аниона. При образовании хемосорбционной интерметаллической связи Au-K возникают так называемые зародыши металлической фазы в ЩГК [128]. Следующие адатомы Au, связываясь с уже захваченным, располагаются над атомами калия. Образуется комплекс, который обеспечивает дальнейший рост островка в параллельной ориентации (2.10).

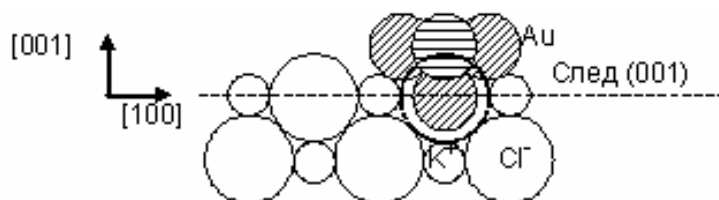


Рис. 2.10. Схема привязки малоатомного комплекса золота на поверхности (001) ЩГК в точке локализации  $F$ -центра окраски (следуя [128]). Один из атомов Au находится в положении отсутствующего аниона, изображенного пунктиром. Горизонтальным штрихом отмечены два атома Au, расположенные симметрично ниже и выше плоскости чертежа

Поскольку центры окраски при облучении образуются за времена  $t \leq 10$  нс  $\ll \tau_1$  [129, 130], то практически все вещество в импульсе осаждается на уже созданных дефектах подложки. Однако, наряду с центрами ориентированной кристаллизации, при ионном облучении возникают и неориентационно способные центры кристаллизации, коими являются продукты

агрегации  $F$ -центров и катионных вакансий [125]. В этом случае при общем повышении поверхностной плотности островков  $n_s$  (рис. 2.8) лишь часть из них будет ориентирована эпитаксиально. Подтверждением сказанному служат электронограммы на рис. 2.5. Налицо размытые рефлексy в кольце 111 и усиленная интенсивность отражений 200 и 220 ориентации (2.10). Описанный механизм зарождения справедлив и для других благородных металлов на поверхности ЩГК, в частности, для серебра и палладия, что показано на рис. 2.11. При этом исключительную роль в образовании ориентированных островков и последующей низкотемпературной эпитаксии всей пленки следует приписать центрам окраски ЩГК. Лазерная конденсация Au, Ag и Pd на подложках, в которых не происходит их образования, например, на слюде, не позволяет получать ориентированные пленки без дополнительного термического подогрева подложки, используемого при непрерывных методах осаждения (рис. 2.11).

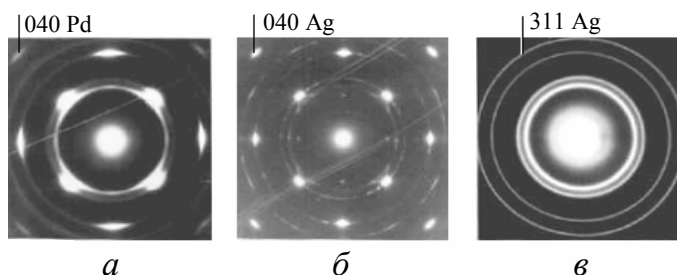


Рис. 2.11. Влияние подложки-кристалла на степень упорядоченности островковых конденсатов, осажденных лазерным испарением на подложку при комнатной температуре: *а, б* – палладий и серебро на (001) KCl; *в* – серебро на (001) поверхности мусковита

### 2.3. Стадия сплошности

Отличительной особенностью импульсного лазерного испарения является постоянное чередование двух режимов состояния пленки – активного и пассивного. Активный режим характеризуется кратковременным ( $\sim \tau_1$ ) интенсивным облучением ростовой поверхности, высокоэнергетичными частицами и осаждением очередной порции вещества. В этот период происходит кратковременное (хотя и незначительное) повышение температу-

ры поверхности подложки (рис. 2.9) и создание в ней радиационных дефектов; инициирование миграционной коалесценции [60, 131] (или коагуляции) островков, а также их вращение, приводящее к эпитаксиальной ориентировке [4, 6]. Вследствие распыления ионное облучение вызывает изменение формы (устранение огранки) островков и подавление развития всех типов ориентаций, кроме параллельной (2.10). Это наблюдали и при термической конденсации Au в условиях ионного облучения [124]. Распад островков ориентации (111) может происходить вследствие преимущественного распыления плотноупакованных плоскостей типа {111}.

Пассивный период характеризуется релаксацией возникших возбуждений и длительным ( $\sim \tau_{\Pi}$ ) “вылеживанием” пленки до начала следующего импульса при равновесной температуре подложки. Однако, как и в случае непрерывного осаждения из потока пара, где отсутствуют высокоэнергетичные ионы, процесс формирования конденсата Au, Ag и Pd из лазерной плазмы также можно разделить на четыре стадии [2]: 1 – зародышеобразование; 2 – рост и коалесценция (коагуляция) зародышей; 3 – образование каналов; 4 – формирование сплошной пленки путем заполнения каналов. Существенным отличием является то, что их завершение происходит при значительно меньших эффективных толщинах конденсата. Иллюстрировать сказанное можно на примере осаждения золота на подложках ЦГК при  $T_{\Pi} \approx 293$  К.

Начальные стадии формирования пленки золота на (001) KCl приведены были ранее на рис. 2.5. По мере увеличения времени осаждения дальнейший рост пленки происходит преимущественно за счет укрупнения островков без существенного изменения их плотности вплоть до момента коагуляции. Как известно, такой рост характерен для большинства металлов на диэлектриках и соответствует схеме Фольмера – Вебера [3]. Степень ориентированности пленки при этом монотонно возрастает, что объясняется поворотами островков Au под воздействием ионов плазмы, приводящими к их подстраиванию к потенциальному рельефу подложки с дефектами типа центров окраски. Четкая классификация стадий и форм роста вакуумных конденсатов предполагает разделение понятий коалесценция и коагуляция [2]. При температурах подложки  $1/3 T_{\text{пл}} < T_{\Pi} < 2/3 T_{\text{пл}}$  (где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления вещества пленки) рост идет по ПК-механизму с коа-

лесценцией частиц. Роль коалесценции сходит на нет при температурах  $T_{\Pi} < 1/3 T_{\text{пл}}$  из-за уменьшения миграционной подвижности атомов. Поскольку в нашем случае неравенство  $T_{\Pi} < 1/3 T_{\text{пл}}$  заведомо выполняется, то имеет место рост по ПК-механизму с коагуляцией. Структурным признаком реализации ПК-механизма является плоская форма стелющихся по подложке островков (рис. 2.12, *а*). Островок разрастается в тангенциальном направлении за счет присоединения адатомов, а стягивание в каплю (как в случае ПЖ-механизма) не происходит. Отсутствие огранки обусловлено ионным распылением гранных углов, где стабильность атомов меньше. Наличие ярко выраженного эксцентриситета у большинства островков свидетельствует в пользу миграционной коагуляции с преобладанием вращательной подвижности островков по сравнению с поступательной.

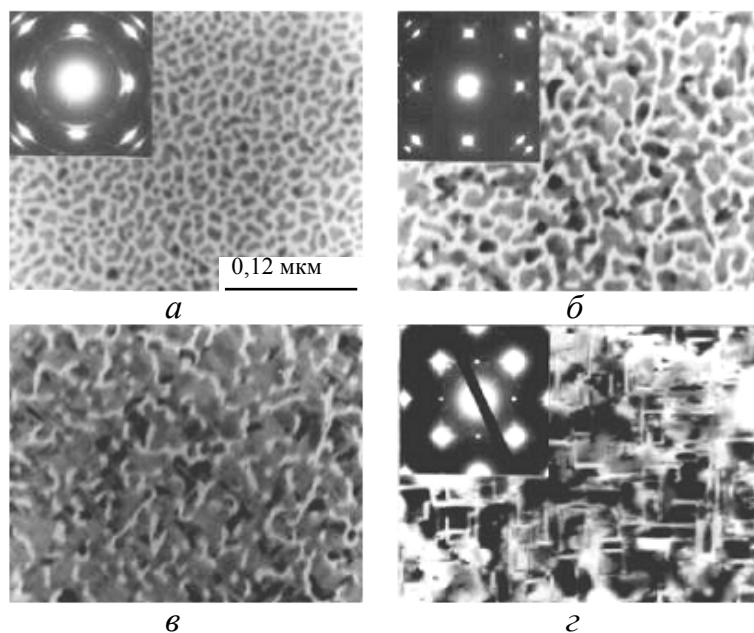


Рис. 2.12. Морфологические изменения пленки Au на различных стадиях ее роста из ЛЭП на (001) KCl (293 K): *а* – стадия коагуляции,  $t_{\text{э}} \approx 0,9$  нм; *б* – лабиринтная структура,  $t_{\text{э}} \approx 1,2$  нм; *в* – сетчатая структура,  $t_{\text{э}} \approx 1,8$  нм; *г* – сплошная пленка,  $t_{\text{э}} \approx 4$  нм

По мере роста пленки зазоры между островками приобретают характерную форму каналов; формируется так называемая «лабиринтная структура» (рис. 2.12, *б*). Согласно [6] лабиринтная структура возникает при реализации ПК-механизма с коагуляцией и необходимым условием ее воз-

никновения является отсутствие подвижности атомов в островке. Степень ориентированности пленки на стадии миграционной коагуляции резко возрастает [132], что связано с поворотами островков при контактировании (рис. 2.13). Неподвижным остается островок на ориентирующем дефекте подложки; островок на свободной поверхности или на неориентирующем дефекте вращается и мигрирует. Такие островки на микрофотографии (рис. 2.13, б) отмечены стрелками. Возможное несовпадение островков по высоте, некратное периоду решетки золота  $a_0$ , компенсируется дефектом упаковки. В сплошных пленках такие дефекты присутствуют в большом количестве, их концентрация достигает  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Стадия сплошности, реализованная при эффективной толщине  $d_3 \sim 4 \text{ нм}$ , показана на рис. 2.12, г. Пленка имеет параллельную ориентацию (2.10) и содержит большое количество дефектов упаковки и микродвойников, что, в частности, проявлено по электронограмме с тяжами на рефлексах 200 и 220.

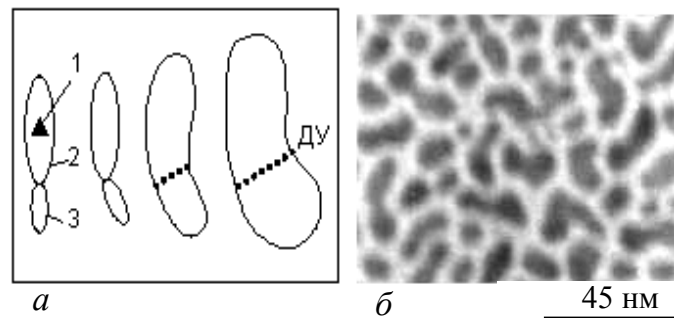


Рис. 2.13. Срастание при коагуляции в условиях облучения частиц лазерной плазмой: *а* – схема, *б* – микрофотографии островков. 1 – ориентирующий центр зарождения островка 2. 3 – подстраивающийся островок, возникший на свободной поверхности или на малоактивном центре подложки. ДУ – дефект упаковки

Следует отметить, что при термическом испарении стадия сплошности наступает при толщинах не менее 20 нм, а эпитаксия реализуется при  $T_{\Pi} \approx 570 \text{ К}$ . Дальнейшее увеличение толщины пленки не вносит заметных изменений в ее структуру. Изображение пленки толщиной  $d_3 \approx 12 \text{ нм}$  приведено на рис. 2.14. Там же помещено изображение пленки, осажденной из ЛЭП в аналогичных условиях, но при  $T_{\Pi} \approx 573 \text{ К}$ , когда выполняется неравенство  $1/3 T_{\text{пл}} < T_{\Pi} < 2/3 T_{\text{пл}}$ , и реализуется ПК-механизм конденсации с коалесценцией. Во втором случае при сохранении той же эпитаксиальной

ориентации микродвойники и дефекты упаковки отсутствуют, что связано с вытеснением межзеренных границ срастающихся островков при коалесценции. Структурные различия этих пленок также подтверждают верность исходного положения реализации механизма роста ПК с коагуляцией при осаждении лазерной плазмы в условиях  $T_{\Pi} < 1/3 T_{\text{пл}}$ .

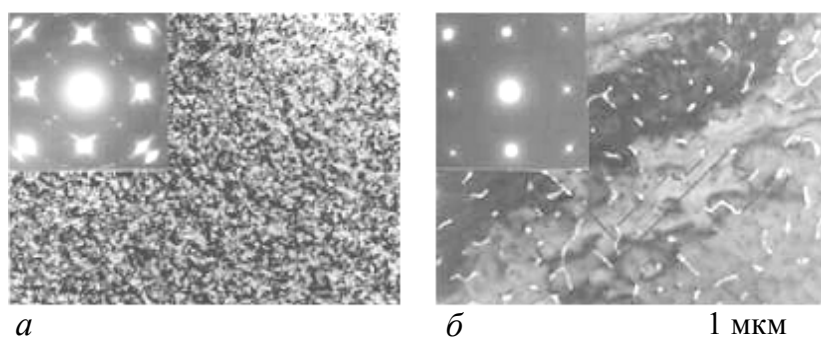


Рис. 2.14. Пленки золота на стадии сплошности: *а* – рост по механизму пар-кристалл с коагуляцией ( $T_{\Pi} < 1/3 T_{\text{пл}}$ ); *б* – рост по механизму пар-кристалл с коалесценцией ( $1/3 T_{\text{пл}} < T_{\Pi} < 2/3 T_{\text{пл}}$ )

Прямым доказательством введения дефектов типа центров окраски в приповерхностный слой ЩГК под действием ионов плазмы являлась его окраска. Непосредственно после осаждения низкотемпературного эпитаксиального слоя металла и разгерметизации испарительной камеры, подложки ЩГК имели малиновый цвет. Толщина окрашенного слоя вблизи прилегающей пленки составляла  $\sim 1$  мкм. Ослабление ионного воздействия на подложку ухудшает эпитаксию. На рис. 2.15 приведена микроструктура пленок золота, расположенных на удаленных от центра подложки участках, соответствующих углам конденсации частиц  $\beta = 30^\circ$  и  $45^\circ$  (отсчет  $\beta$  от нормали к подложке). С увеличением угла  $\beta$  выхода ионов из распыляемой мишени их угловые распределения остаются изотропными в широком интервале от 0 до  $70^\circ$ . Однако спектр дефектов, генерируемых в ЩГК ионным облучением, при этом изменяется [125]: доля ориентационно способных дефектов падает с ростом  $\beta$ , чем и обусловлено уменьшение степени ориентированности пленки.

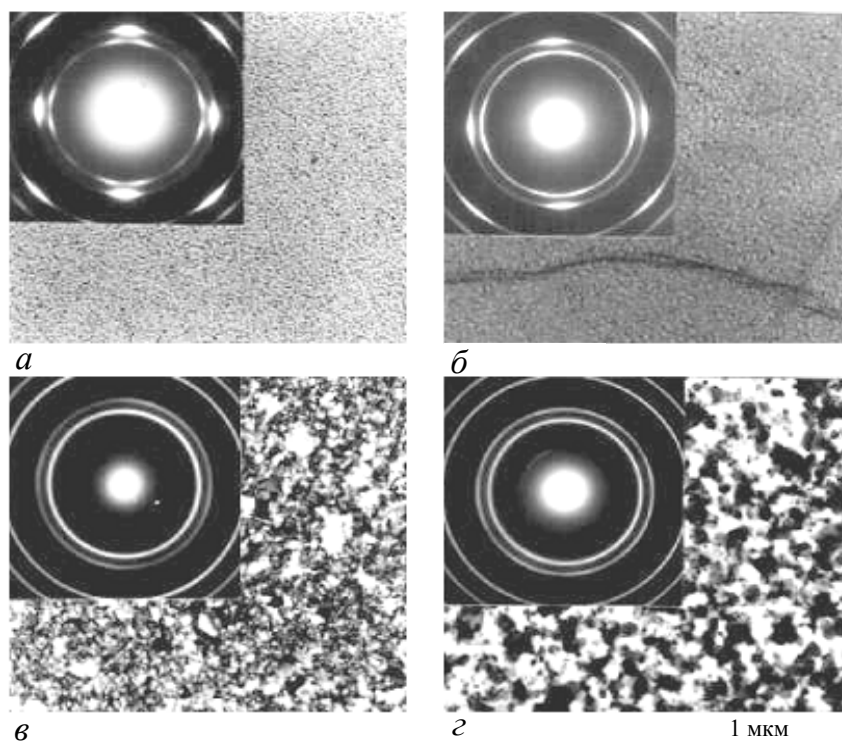


Рис. 2.15. Влияние режима конденсации на микроструктуру пленок (подложка KCl при 293 К): *а, б* – распыление золота в режиме НИ при углах конденсации  $\beta = 30^\circ$  и  $45^\circ$  соответственно; *в, г* – распыление золота и серебра в режиме МИ

Высокая плотность потока частиц при отсутствии дефектообразующих ионов в импульсе конденсации не может обеспечить ориентированный рост при низких температурах. Данное положение подтверждено экспериментами, в которых Au и Ag осаждали на ЦГК лазерным испарением в режиме миллисекундных импульсов (рис. 2.15, *в* и *г*). Средняя энергия ионов в этом случае на два порядка меньше, чем в случае НИ и составляет  $\approx 1$  эВ. Приведенные электронограммы не обнаруживают признаков эпитаксии, что характерно и для термического осаждения при комнатной температуре.

Ориентирующее действие центров окраски сохраняется также при их генерации на (111) и (110) поверхности ЦГК, что позволяет получать эпитаксиальные слои металлов в ориентации (111) и (110). В том случае, если ориентирующее действие дефектов типа центров окраски будет сохраняться при их генерации лазерной плазмой на поверхностях, не совпадающих с



плоскостями спайности ЩГК, будет возможность получать низкотемпературные эпитаксиальные слои благородных металлов в разных ориентациях, например, (111) и (110). Для проверки этого предположения было необходимо обеспечить одинаковые условия подготовки подложки ЩГК разных ориентаций, например, (001) и (111). Следуя известной методике [132], термическим испарением в вакууме на подложке слюды мусковит при 590 К выращивали эпитаксиальные микрокристаллы солей (NaCl или KCl) в ориентации (001) или (111). После охлаждения до комнатной температуры без нарушения вакуума лазерным распылением осаждали Au, Ag или Pd. Пленки исследовали после растворения подслоя ЩГК в воде, что облегчало их отделение от слюдяной подложки. Картины эпитаксиального роста золота на (001) и (111) поверхности KCl показаны на рис. 2.16.

Установлено, что при одинаковых количествах испаренного золота стадия сплошности в пленках ориентации (111) наступает раньше, чем в пленках ориентации (001), что обусловлено более высокой активностью зарождения золота на поверхности (111) ЩГК.

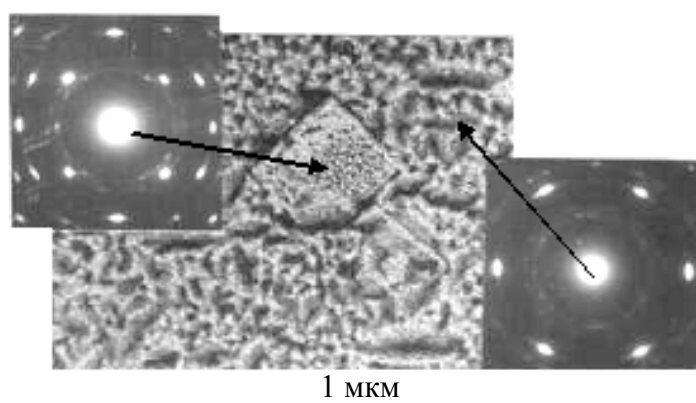


Рис. 2.16. Осаждение лазерной эрозионной плазмы золота на поверхность микрокристаллов KCl ориентации (001) и (111) при комнатной температуре.

Кристаллы KCl выращены на слюде мусковит ( $T_{\text{П}} \approx 590$  К) термическим испарением в вакууме

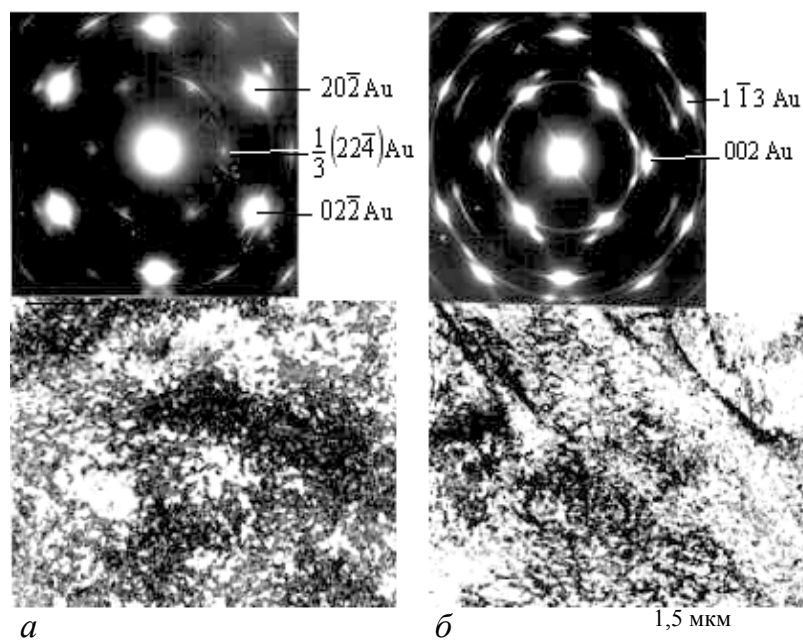


Рис. 2.17. Электронные микрофотографии роста золота на поверхности KCl после механической обработки: *а* – поверхность ориентации (111);  
*б* – ориентация (011)

Для получения ориентированных (111) и (011) пленок на больших площадях подложки готовили методом шлифования и полирования монокристаллов ЩГК, обеспечивая выход плоскостей (111) и (011) на поверхность. Металл конденсировали на подложку ЩГК при комнатной температуре. На рис. 2.17 *а*, *б* изображена структура пленок в ориентациях (111) и (011) соответственно. В пленках ориентации (111) сформированы малоугловые дислокационные границы, разделяющие блоки мозаики размером  $\sim 25$  нм ( $d_{\text{э}} \approx 5$  нм). В пленках ориентации (110) присутствуют многочисленные микродвойники и дефекты упаковки, концентрация которых достигает  $\sim 10^{11}$  см $^{-2}$ . Вследствие механической обработки подложки эти пленки менее совершенны, чем пленки, выращенные на плоскостях спайности ЩГК [134, 135].

## **2.4. Структура и морфологические особенности пленки, обусловленные взаимодействием светового луча с подложкой**

Картина роста пленок, осажденных лазерным испарением в вакууме, была бы неполной без рассмотрения морфологических особенностей структурообразования в зоне взаимодействия лазерного светового луча с подложкой. Установленные закономерности являются общими для пленок различных веществ (не только благородных металлов, чему посвящен данный раздел работы). Интерес к этой зоне был вызван тем обстоятельством, что в последние годы стало традиционным использование мощного светового излучения для отжига дефектов в полупроводниковых и других материалах. Было обнаружено, что лазерный отжиг, сопровождающийся интерференционными эффектами когерентного оптического излучения, приводит к формированию периодических поверхностных структур (ППС) [125–139]. При интерференции двух волн с интенсивностями  $I_1$  и  $I_2$  на поверхности мишени образуется периодическое (с периодом  $L$ ) распределение интенсивности излучения, задаваемое соотношением [138]:

$$I(x) = I_1 + I_2 + 2\Omega\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right), \quad (2.16)$$

где  $\Omega$  – величина, характеризующая степень когерентности излучения;  $x$  – координата в направлении, перпендикулярном линиям равной интенсивности излучения. В тех местах мишени, где накладываются максимумы интенсивности, происходит избирательное плавление или испарение вещества, вследствие чего и образуется ППС. Подобное явление наблюдали в [138, 140].

Отжиг мишени одиночными импульсами ОКГ также приводит к появлению ППС вследствие интерференции падающей и рассеянной на дефектах поверхности волн [138, 141]. При направлении луча по нормали к поверхности мишени период модуляции примерно равен длине волны лазерного излучения  $\lambda$ . При наклонном падении луча формируются поверхностные структуры с периодом  $L = \lambda/(1 \pm \sin\beta)$ , где  $\beta$  – угол падения луча, отсчитываемый от нормали к поверхности полужоки. Подобные ППС, расположенные перпендикулярно проекции волнового вектора  $\mathbf{k}$  на поверхности мишени, приведены в [136] (использовали неполяризованное излуче-

ние твердотельного лазера). Возможно также образование ППС с периодом  $\lambda/\cos\beta$  [136, 137]. Обзор возможных механизмов, ответственных за формирование ППС, дан в [137]. Наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических результатов обеспечивает модель формирования ППС, основанная на интерференции падающей и рассеянной на поверхностных дефектах световых волн.

Для исследования структуры и морфологии пленок, растущих в зоне взаимодействия излучения ОКГ с подложкой, была разработана специальная методика осаждения пленок в зоне выхода лазерного излучения из прозрачной подложки. Принципиальная схема такого осаждения показана на рис. 2.18 [142]. Луч ОКГ пропускали через подложку, прозрачную для излучения в инфракрасном диапазоне ( $\lambda = 1,06$  мкм), и фокусировали на распыляемой мишени 4. Применяли подложки двух типов: ориентирующие – (001) поверхность кристалла KCl и неориентирующие (стекло). Подложку укрепляли на гониометрическом столике, что позволяло изменять угол  $\beta$  между нормалью к поверхности подложки и направлением лазерного луча. Участок пленки *a–б* соответствовал зоне выхода луча ОКГ из прозрачной подложки. Для обеспечения механической прочности этот участок укрепляли углеродной пленкой-репликой.

Изучали вещества двух типов в зависимости от способности образовывать кристаллические и аморфные состояния при лазерном напылении. К первому типу относится золото, серебро и палладий, которые описаны в предыдущих разделах. Во втором случае исследовали пленки Sb и  $Sb_2S_3$ , которые при конденсации на неподогреваемых подложках образуют аморфные фазы [143].

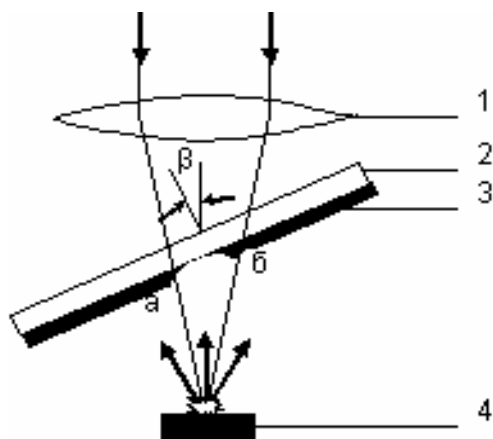


Рис. 2.18. Осаждение пленок в зоне выхода лазерного излучения из прозрачной подложки:  
1 – фокусирующая линза;  
2 – подложка; 3 – наращиваемая пленка; 4 – мишень [142]

Электронно-микроскопические и электронографические исследования показали, что вне зоны  $a$ – $b$  (рис. 2.18) на (001) KCl формируются сплошные пленки. Пленки Sb и  $Sb_2S_3$  имели аморфную структуру, а пленки благородных металлов были монокристаллическими с соблюдением параллельной ориентации (2.10). В центре зоны выхода излучения из подложки вещество не осаждалось вследствие интенсивного реиспарения. По мере удаления от центра зоны (рис. 2.19) наблюдали образование кристаллических островков, выстраивающихся с образованием одномерной периодической структуры с периодом  $L$ , порядка длины волны излучения  $\lambda = 1,06$  мкм. Показано, что от вида осаждаемого материала, толщины и типа подложек (ориентирующих или неориентирующих), период модуляций не зависит [142, 144]. При нормальном падении луча на подложку ( $\beta = 0$ ) формировались одномерные периодические структуры с периодом  $L \approx 0,7$  мкм (рис. 2.19,  $a$ ).

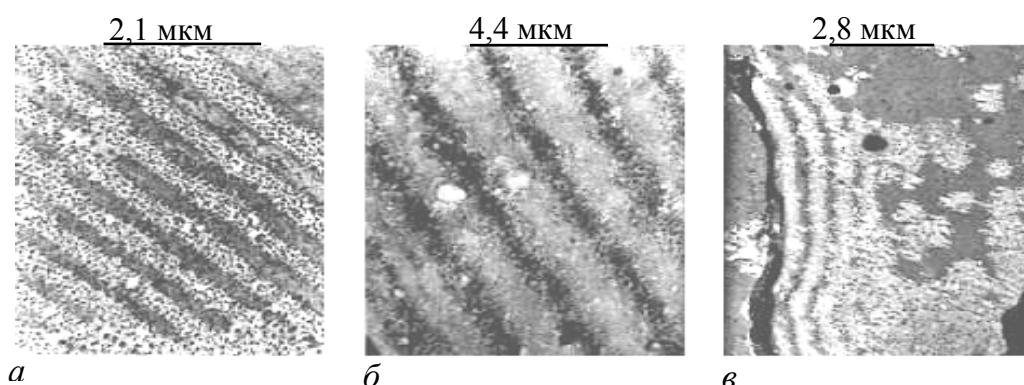


Рис. 2.19. Формирование периодических структур в зоне взаимодействия лазерного луча с подложкой:  $a$  – пленка Au, осажденная в зоне выхода луча лазера из подложки KCl ( $\beta = 0$ );  $б$  – периодическая структура в пленке  $Sb_2S_3$  ( $\beta = 60^\circ$ );  $в$  – формирование периодической структуры  $Sb_2S_3$  вблизи ступени скола KCl ( $\beta = 0$ ) [142]

С увеличением угла  $\beta$  период  $L$  монотонно увеличивается. Изображение островковой пленки  $Sb_2S_3$ , сконденсированной под углом  $60^\circ$ , показано на рис.2.19,  $в$ . В этом случае период  $L \approx 2,12$  мкм, что хорошо согласуется с расчетным значением. В табл. 2.2 приведены средние значения измеренных и рассчитанных по формуле  $L = \lambda/\cos\beta$  периодов сверхрешеток в зависимости от угла падения  $\beta$ . Наблюдается удовлетворительное согласие, свидетельствующее о качественном совпадении процессов формиро-

вания ППС при конденсации пленок в зоне взаимодействия излучения ОКГ с подложкой и процессов, приводящих к формированию ППС при лазерном отжиге. Периодическое распределение интенсивности излучения на поверхности подложки формируется вследствие интерференции проходящей и рассеянной на поверхностных дефектах волн. Снимок, приведенный на рис. 2.19, в, подтверждает это положение: ППС непосредственно прилегают и даже повторяют контур поверхностного дефекта – ступени скола подложки KCl. При нормальном падении неполяризованного луча все направления рассеянных волн, параллельные подложке, равноправны [136]. По этой причине не наблюдали преимущественной направленности ППС, тогда как с увеличением  $\beta$  преобладала тенденция к выстраиванию полос в направлении, параллельном проекции волнового вектора  $\mathbf{k}$  на поверхность подложки.

Таблица 2.2 – Зависимость периода модуляции толщины пленки  $L$  от угла осаждения пароплазменного потока  $\beta$

$\beta$ (град.)	$L$ (мкм)	$\lambda/\cos\beta$ (мкм)
0	0,7	1,0
30	1,1	1,2
45	1,7	1,5
60	2,2	2,1

### Глава 3

## РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ЛАЗЕРНЫХ КОНДЕНСАТОВ Au

В главе 2 показано, что лазерные методы испарения позволяют получать сплошные сверхтонкие монокристаллические слои. С уменьшением толщины пленки отношение ее поверхности к объему растет как  $d^{-1}$ , что является возможной причиной появления размерных эффектов в широком смысле их понимания, когда свойства изменяются в результате возрастания вклада поверхностных процессов по сравнению с объемными. Например, появление метастабильных модификаций в тонких слоях является проявлением фазового размерного эффекта, связанного с изменением свободной энергии из-за относительно большой поверхности пленки [5, 145–146]. Размерный фазовый эффект обычно проявляется в тонких слоях тех веществ, которые могут находиться в разных полиморфных модификациях. Золото не обладает свойством полиморфизма, однако электронографические исследования тонких пленок позволили обнаружить отражения, не свойственные ГЦК структурам [24, 147]. Как будет показано ниже, эффект этот связан с дифракцией электронов на поверхностном монослое Au. Относительная интенсивность поверхностной дифракции по сравнению с объемной уменьшается как  $d^{-2}$ . Поэтому эффекты электронного рассеяния на поверхностном монослое правомерно также относить к классу размерных дифракционных эффектов. Поскольку при традиционных методах препарирования стадия сплошности наступает при значительной толщине пленки, размерный дифракционный эффект, как правило, не обнаруживается.

Свойство субструктурной неравновесности лазерных конденсатов в тонкопленочном состоянии также можно отнести к категории размерных эффектов, связанных, в первую очередь, с проявлением относительно большой поверхности пленки. Известно, что субструктурная неравновесность чаще всего возникает при невысоких температурах подложки, менее  $1/3 T_{пл}$  [2], что как раз и имеет место в нашем случае. Среди многообразия форм этой неравновесности к тонкопленочным лазерным конденсатам в первую очередь можно отнести следующие ее формы: а) большая концен-

трация ростовых дефектов упаковки и микродвойников; б) высокая концентрация вакансий и наличие микропор.

Первая форма неравновесности, связанная с микродвойниками, проявляется в том, что при отжиге происходит  $(001) \rightarrow (111)$  переориентация пленки. Такую перестройку не следует относить к размерным эффектам, поскольку она протекает в широком интервале толщин.

Вторая форма неравновесности проявляется в образовании и росте пор при длительном естественном старении пленки (несколько лет). Размерный характер явления заключается в том, что малые поры с течением времени заживают диффузионным путем, а более крупные, радиус которых превышает критический, растут. Поэтому при условии одинаковой концентрации вакансий и микропор в начальный момент времени в тонких и толстых пленках, в последних в течение многих лет нарушения сплошности не происходит.

### 3.1. Дифракционные эффекты, связанные с поверхностью эпитаксиальных пленок

Электроннографический анализ тонких эпитаксиальных пленок золота в ориентации  $(001)$  позволил надежно установить присутствие отражений разной четности, запрещенных кинематическим структурным фактором  $\Phi_{hkl}$  для веществ, имеющих ГЦК решетку. Одна из электронограмм с подобными отражениями была приведена ранее на рис. 2.12, где присутствуют отражения типа  $(110)$ ,  $(310)$  и др. Кинематический структурный фактор  $\Phi_{hkl}$  для таких отражений равен нулю. Для кристаллов, состоящих из одного сорта атомов и имеющих центр симметрии,  $\Phi_{hkl}$  представим в виде [148]:

$$\Phi_{hkl} = \sum_i f_i(\theta) \cos 2\pi(\vec{g}_{hkl} \vec{r}_i), \quad (3.1)$$

где  $f(\theta)$  – атомный фактор рассеяния электронов на угол  $\theta$ ;  $\vec{r}$  – радиус-вектор  $i$ -го атома в кристалле, а  $\vec{g}_{hkl}$  есть дифракционный вектор. Для ГЦК решетки с базисом  $[[000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$   $\Phi_{hkl} = 4f$ , когда  $hkl$  либо все четные, либо все нечетные. В противном случае  $\Phi_{hkl} = 0$ , и отражение отсутствует.

Присутствие в пленке дефектов упаковки и микродвойников на элек-



тронограмме проявляется в виде экстра рефлексов, группирующихся вокруг матричных. Вследствие двумерной морфологии областей когерентного рассеяния (ОКР) они могут иметь вид тяжей, вытянутых по  $\langle 110 \rangle^*$  направлениям обратной решетки. Появление же запрещенных отражений может быть обусловлено следующими причинами:

- размерной фазовой неравновесностью конденсата;
- размытием матричного узла обратной решетки в направлении первичного пучка электронов;
- проявлением эффекта дифракции электронов на поверхностном монослое золота.

Возможность проявления размерной фазовой неравновесности в тонкопленочных конденсатах установлена в работах А.И. Бублика и Б.Я. Пинеса [145, 146]. Если в массивном состоянии при температуре  $T$  устойчива фаза 1 с удельной свободной энергией объема  $F_1$  и поверхностной энергией  $\gamma_1$ , то в тонкопленочном состоянии может оказаться устойчива фаза 2, если  $(F_1 + \gamma_1/d) > (F_2 + \gamma_2/d)$ . Когда толщина пленки  $d$  становится меньше критической  $d^*$ , то принципиально возможен фазовый переход с изменением кристаллической структуры. Критическая толщина  $d^*$  определяется условием:

$$d^* = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{F_2 - F_1}. \quad (3.2)$$

Поскольку для ОЦК – структуры наблюдаемые отражения разной четности разрешены (согласно (3.1),  $F_{hkl} \neq 0$ ), то, на первый взгляд, их появление можно было бы отнести за счет проявления размерного фазового перехода ГЦК  $\rightarrow$  ОЦК. Однако проведенные на основании (3.2) оценки  $d^*$  показывают его невозможность ввиду больших объемных изменений, сопровождающих такой переход ( $d^* < 0$ ) [145]. По тем же оценкам, с уменьшением  $d$  переход ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ становится реальным при толщинах 2,5–5,0 нм. Для пленок золота электронографическим методом экспериментально наблюдали отражения, свойственные ГПУ решетке [149, 150] с параметрами  $a_r = a_0/\sqrt{2}$  и  $c/a_r = 1,63$  (табл. 3.1). Наряду с экстра рефлексами ГПУ решетки в [150] также наблюдали отражения разной четности (110) ГЦК – решетки Au, названные запрещенными, и происхождение которых не было объяснено. Существенно, что такие рефлексy наблюдали в геометрии «на отражение». Это указывает на их связь с поверхностью пленки.

Таблица 3.1 – Возможные отражения золота в тонкопленочном состоянии

№ п/п	Отражения решетки ГЦК. Табличные значения (JCPDC 04-0784)		Экстра рефлексы ГПУ [149]		Экстра рефлексы поверхности (данные работы)	
	$d(\text{нм})$	$hkl$	$d(\text{нм})$	$hkl$	$d(\text{нм})$	$hkl$
1					0,2869	110
2			0,250	$10\bar{1}0$		
3	0,2355	111				
4	0,2039	200				
5			0,170	$10\bar{1}2$		
6	0,1442	220				
7			0,132	$10\bar{1}3$		
8					0,1283	310
9	0,1230	311				
10	0,11774	222				
11			0,102	$20\bar{2}2$		
12	0,10196	400				
13					0,0956	330
14	0,09358	331				

В пленках серебра также наблюдали рефлексы  $\{110\}$ , соответствующие межплоскостному расстоянию 0,288 нм [151]. Образцами служили двухслойные пленки Ag–Ga, в которых монокристалльный слой серебра утончался в результате образования  $\gamma$ -фазы при взаимодействии Ga и Ag. В этом случае происхождение экстра рефлексов связывали с размытием в направлении первичного пучка электронов узла обратной решетки  $\{111\}$  и его пересечением со сферой Эвальда. По оценкам тех же авторов, такая ситуация может иметь место лишь для предельно тонких монокристаллических слоев толщиной  $\sim 0,8$  нм. В нашем случае такая ситуация реализоваться заведомо не может, поскольку толщина анализируемых пленок  $\sim 4$  нм. При меньших толщинах сплошность пленок нарушается и запрещенные отражения на электронограммах отсутствуют.

Значительно меньшей интенсивности экстра рефлексы (110) наблюдали и в пленках толщиной  $d \sim 10$  нм [152, 153], наращиваемых термическим испарением Au на монокристалльном подслое серебра ориентации (001). Про-

исхождение экстрарефлексов трактовано как результат электронной дифракции на монослое поверхности золота. В случае правомерности последнего утверждения при использовании метода лазерного испарения (обеспечивающего малую толщину слоя и, как следствие, большую относительную интенсивность поверхностных отражений) появляются новые возможности изучения как структуры, так и свойств поверхности традиционными методами электронной микроскопии и электронографии «на просвет».

Для идентификации происхождения «запрещенных» отражений использовали тонкие пленки золота на стадии сплошности, полученные лазерным испарением в безмасляном вакууме ( $\sim 10^{-6}$  Па). Изображение такой пленки ( $d = 4,2$  нм) показано на рис. 3.1, *а*. Дополнительный контроль толщины пленки проводили по ширине проекции дефекта упаковки, лежащего в плоскости (111) на плоскость снимка, параллельного (001) Au. Электронограмма пленки приведена на рис. 3.1, *б*. Отчетливо видны отражения разной четности, например, (110), (310), (330) и (510) (табл. 3.1), для которых в случае ГЦК решетки  $\Phi_{hkl} = 0$ . Присутствуют на электронограмме также экстрая пятна, связанные с двойной дифракцией на двойниковых прослойках. На темнопольных электронномикроскопических изображениях, сформированных отражениями разной четности, наблюдаются зоны светлого контраста, которые примыкают к изображениям дефектов упаковки и микродвойников (рис. 3.2).

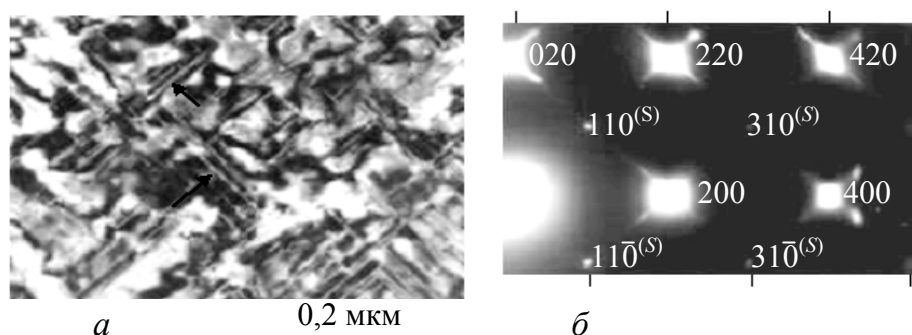


Рис. 3.1. Структура эпитаксиальной пленки Au ориентации (001) толщиной 4~ нм, осажденной на (001)КС1 при 295 К из лазерной эрозионной плазмы: *а* – электронно-микроскопическое изображение (стрелками отмечены дефекты упаковки по {111} Au); *б* – электронограмма, содержащая отражения разной четности

Распределение интенсивности рассеянного излучения вблизи узла обратной решетки определяется линейными размерами кристалла. Так, узлы обратной решетки преобразуются в стержни длиной  $\delta = 2/d$ , где  $d$  – соответствующий линейный размер когерентно-рассеивающей среды [154]. Это позволяет определить толщину  $d$  слоя кристалла, ответственного за формирование отражений разной четности. Для определения длины стержня в обратном пространстве производили съемку электронограмм под разными углами  $\varphi$ : поворот осуществляли относительно оси  $[1\bar{1}0]$  Au. Электронограммы для углов  $\varphi = 0$  и  $21,3^\circ$  приведены на рис. 3.3 [24]. Индексами  $hk0^{(s)}$  отмечены рефлексы, возникающие при пересечении узловых стержней со сферой Эвальда.

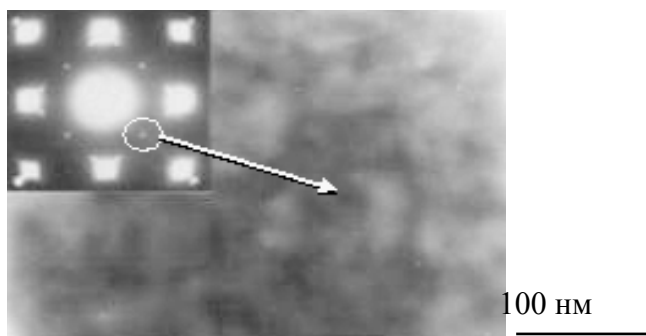


Рис. 3.2. Темнопольное изображение пленки Au в свете рефлекса  $1\bar{1}0^{(s)}$

Для наглядности на рис. 3.3 в представлена схема сечения  $(1\bar{1}0)^*$  обратной решетки Au с изображением следов сферы Эвальда (аппроксимированных прямыми, проходящими через центр (000)) при различных  $\varphi$ . Электронограммы снимали с участков пленки, содержащих также и поликристаллическую фракцию Au (окружности на рис. 3.3, в), что облегчало их расшифровку.

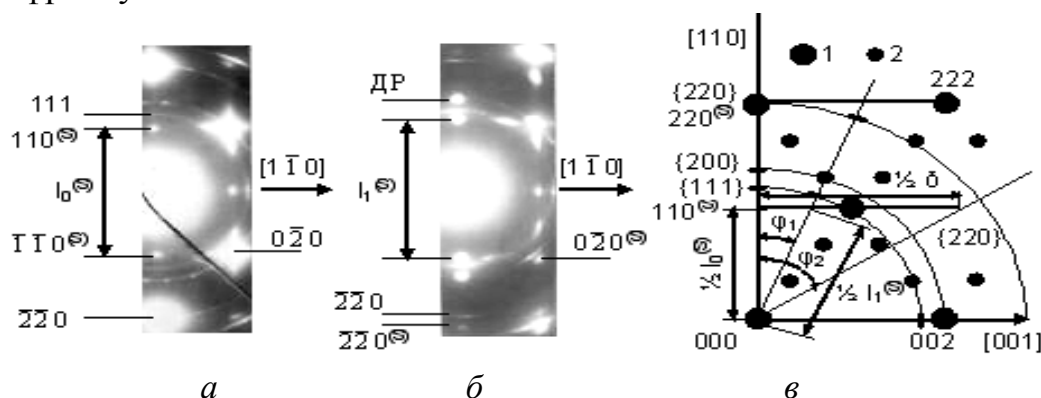


Рис. 3.3. Электронографические исследования пленок Au с наклоном образца вокруг оси  $[1\bar{1}0]$  [24]

Исходному положению (рис. 3.3, а) соответствует ось зоны  $[001]$  ( $\varphi = 0$ ). Наклон образца приводит к непрерывному увеличению расстояния  $l^{(S)}$  между рефлексами  $110^{(S)}$  и  $\bar{1}\bar{1}0^{(S)}$  при фиксированном положении рефлексов  $\bar{1}10^{(S)}$  и  $1\bar{1}0^{(S)}$ . Рис. 3.3, б соответствует  $\varphi_1 = 21,3^\circ$ , при этом ось зоны  $[11\bar{4}]$  образует угол  $\sim 19,5^\circ$  с осью  $[001]$ . Наблюдается разделение рефлексов  $220^{(S)}$  и  $220$  вследствие того, что в обратном пространстве отражению  $220^{(S)}$  соответствует стержень, а отражению  $220$  поликристаллической фракции Au – сфера, точка пересечения которых совпадает с узлом  $220$  лишь при  $\varphi = 0$ , что показано на схеме рис. 3.3, в. Аналогично разделяются рефлексы  $0\bar{2}0$  и  $0\bar{2}0^{(S)}$ . Отмечены также дополнительные рефлексы, обусловленные наличием дефектов упаковки и микродвойников [154]. Исчезновение отражений  $110^{(S)}$  и  $\bar{1}\bar{1}0^{(S)}$  происходит при угле наклона  $\varphi_2 = 56,2^\circ$ , что позволяет определить длину стержней, соответствующим  $S$  – рефлексов  $\delta \approx 10 \text{ нм}^{-1}$ . Указанная длина соответствует дифракции на слое толщиной  $d = 0,2 \text{ нм}$ , т.е. половине периода элементарной ячейки  $a_0$  или одному монослою атомов Au [24].

Для анализа происхождения рефлексов разной четности в кинематическом приближении были рассчитаны амплитуды волн  $F_{hkl}^{(1)}$ ,  $F_{hkl}^{(2)}$ , ...  $F_{hkl}^{(p)}$  электронов, рассеянных при дифракции на кристалле из 1, 2... $p$  атомных монослоев Au. Для этого кристаллическую решетку Au представляли как последовательное наложение квадратных центрированных узловых сеток  $\alpha\beta\alpha...$ , сдвинутых друг относительно друга на  $(a_0/2)[011]$ . Каждой сетке соответствует один монослой атомов Au в плоскости (001); два монослоя ( $p = 2$ ) образуют кристаллический слой толщиной  $a_0$ . Исходя из общего определения, амплитуду волны  $F_{hkl}^{(1)}$ , соответствующей дифракции электронов на монослое Au, содержащем  $N_1 \cdot N_2$  ячеек в плоскости (001), можно записать в виде:

$$F_{hkl}^{(1)} = f(\theta) N_1 N_2 \{1 + \cos \pi(h + k)\}, \quad (3.3)$$

где  $f(\theta)$  – атомный фактор рассеяния на угол  $\theta$ . Добавление второго монослоя Au в позицию, соответствующую ГЦК-решетке, дает  $F_{hkl}^{(2)}$ :

$$F_{hkl}^{(2)} = F_{hkl}^{(1)} + f(\theta) N_1 N_2 \{\cos \pi(h + l) + \cos \pi(k + l)\}. \quad (3.4)$$

Обозначим второе слагаемое в правой части (3.4) как  $D_{hkl}$ . Тогда амплитуда волны  $F_{hkl}^{(p)}$  при дифракции на  $p$  монослоях Au представим в виде:

$$F_{hkl}^{(p)} = \left[ \frac{p+1}{2} \right] F_{hkl}^{(1)} + \left[ \frac{p}{2} \right] D_{hkl}. \quad (3.5)$$

Квадратные скобки в (3.5) обозначают функции Антье:  $y = [x]$  (целая часть от  $x$ ), т.е. берется наибольшее целое число, не превосходящее  $x$ . Выражение (3.5) показывает, что если кристалл содержит четное число  $p$  монослоев Au по направлению  $[001]$ , т.е. целое число периодов  $a_0$ , то  $F_{hkl}^{(p)} = 0$  для отражений с индексами  $hkl$  разной четности. Однако при нечетном  $p$  (полуцелое число  $a_0$  по толщине пленки)  $F_{hkl}^{(p)} \neq 0$  при  $h$  и  $k$  одинаковой четности. В этом случае на электронограммах могут присутствовать отражения (110), (310), (330), и (510), как на рис. 3.1. Подставляя  $p = 2n + 1$  ( $n$  – целое число) в (3.5) и используя соотношение (3.4), получим:

$$F_{hkl}^{(2n+1)} = F_{hkl}^{(1)} + nF_{hkl}^{(2)} \quad (3.6)$$

Второе слагаемое в (3.6) соответствует амплитуде  $F_{hkl}$  для ГЦК-кристалла ( $nF_{hkl}^{(2)} = F_{hkl}^{(2n)}$ ), содержащего  $n$  элементарных ячеек в направлении  $[001]$ . Следовательно, дифракцию электронов на кристалле, содержащем в направлении  $[001]$  нечетное число монослоев золота, можно рассматривать в виде суперпозиции дифракции на одном монослое и дифракции на объемной матрице, содержащей целое число элементарных ячеек Au. Численные значения  $F_{hkl}^{(1)}$ ,  $nF_{hkl}^{(2)}$  и  $F_{hkl}^{(2n+1)}$  (деленные на  $f(\theta) \cdot N_1 \cdot N_2$ ) для ряда отражений  $hkl$  приведены в табл. 3.2. Согласно этой таблице, амплитуда  $F_{hkl}^{(p)}$  для отражений (110), (310), (330) и (510) отличается от нуля за счет дифракции на одном монослое поверхности кристалла. Кроме того, для отражений (220) и (200) амплитуда отличается от нуля как при дифракции на одном монослое, так и при дифракции на матрице Au. Этим объясняется наблюдаемое (рис. 3.3, б) разделение отражений при наклоне образца в колонне электронографа.

Таблица 3.2 – Амплитуды волн электронов (деленные на  $f(\theta) \cdot N_1 \cdot N_2$ ), рассеянных при дифракции на кристалле с различным числом монослоев Au по  $[001]$

$hkl$	$F_{hkl}^{(1)}$	$F_{hkl}^{(2n)}$	$F_{hkl}^{(2n+1)}$	$hkl$	$F_{hkl}^{(1)}$	$F_{hkl}^{(2n)}$	$F_{hkl}^{(2n+1)}$
100	0	0	0	220	2	4n	2(2n + 1)
110	2	0	2	300	0	0	0
200	2	4n	2(2n + 1)	310	2	0	2
210	0	0	0	510	2	0	2

Поскольку интенсивность отражений в кинематическом приближении пропорциональна квадрату амплитуды, используя данные табл. 3.2, можно оценить относительную интенсивность поверхностных и матричных отражений. Так, для рефлексов  $110^{(S)}$  и 200 при дифракции на слое из  $2n + 1$  плоскостей, согласно (3.5) и табл. 3.2, следует:

$$\frac{I_{110}}{I_{200}} = \left( \frac{1}{2n+1} \right) \frac{f^2(\theta_{110})}{f^2(\theta_{200})} = \left( \frac{a_0}{2d} \right)^2 \frac{f^2(\theta_{110})}{f^2(\theta_{200})}. \quad (3.7)$$

Здесь  $f(\theta_{110})$  и  $f(\theta_{200})$  – соответственно атомные амплитуды рассеяния электронов на углы, задаваемые дифракционными векторами  $\vec{g}_{110}$  и  $\vec{g}_{200}$ . Формула (3.7) получена без учета поглощения, поскольку толщина объекта гораздо меньше средней глубины поглощения электронов в золоте (порядка 130 нм [155]). Согласно (3.7), с ростом толщины  $d$  относительная интенсивность отражений убывает как  $d^{-2}$ . Используя табличные значения  $f(\theta)$  [156], получим, что  $f^{(2)}(\theta_{110}) / f^{(2)}(\theta_{200}) = 1,6$ . Тогда для пленок Au толщиной  $d \approx 4$  нм отношение  $I_{110} / I_{200} = 0,4 \%$ . При  $d \approx 20$  нм – это отношение равно 0,016 %. Приведенные значения толщин характерны для стадии наступления сплошности золота соответственно при лазерном и термическом способах напыления. Поэтому первый метод является предпочтительным в вопросах препарирования тонкопленочных объектов для изучения строения поверхности методом дифракции быстрых электронов «на просвет». Резкое уменьшение относительной интенсивности поверхностной дифракции с ростом толщины пленки  $d$  можно рассматривать как проявление размерного (в широком смысле этого слова) дифракционного эффекта тонкопленочных лазерных конденсатов.

### 3.2. Термическое расширение и поверхность пленок (001) Au

Как известно, тепловое расширение пленок толщиной  $d \leq 10$  нм определяется вкладом не только объемных, но и поверхностных (и приповерхностных) слоев [157, 158]. Измерения периода элементарной ячейки золота  $a_0$  по рефлексам  $110^{(S)}$  тонкопленочных лазерных конденсатов дали значение 0,4058 нм, тогда как  $a_0$ , определенное по рефлексам 220, равно

0,4066 нм (табличное значение для массивного образца 0,4078 нм). Эти данные указывают на деформацию сжатием ( $\sim 0,2\%$ ) поверхностного слоя пленок золота.

Согласно [158], тепловое расширение вблизи поверхности кристалла характеризуется температурными коэффициентами линейного расширения  $\alpha^{(S)}_{\perp}$  и  $\alpha^{(S)}_{\parallel}$ . Первый коэффициент описывает изменение параметра решетки по нормали к поверхности пленки. Второй коэффициент характеризует изменение размеров двухмерной элементарной ячейки поверхностного слоя. В данной работе методом ДБЭ измерен коэффициент расширения поверхностного слоя  $\alpha^{(S)}_{\parallel}$  и объема  $\alpha^{(V)}$  пленки Au, осажденной лазерным испарением. Коэффициент  $\alpha^{(S)}_{\parallel}$  определяли по температурному смещению отражений 310<sup>(S)</sup>, а  $\alpha^{(V)}$  – по смещению отражений 200 и 220 в интервале температур от комнатной до азотной. Инструментальные ошибки, обусловленные изменением расстояния образец – фотопластинка и возможной нестабильностью ускоряющего напряжения, учитывали с помощью катетометра и эталона [159]. Расстояния между симметричными отражениями, интенсивность которых лежала в пределах линейного участка денситометрической кривой, измеряли с точностью  $\sim 0,02$  мм. Этому соответствовала точность измерения межплоскостных расстояний  $\sim 0,0001$  нм. Точность определения  $\alpha$  составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Установлено, что величина  $\alpha^{(S)}_{\parallel}$  для поверхности Au(001) больше коэффициента  $\alpha^{(V)}$  для матрицы пленки:  $\alpha^{(S)}_{\parallel} = 46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\alpha^{(V)} = 31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\alpha^{(m)} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , где  $\alpha^{(m)}$  – термический коэффициент линейного расширения Au в массивном состоянии. Значения  $\alpha^{(V)}$ , определяемые по отражениям (220) и (200), близки между собой, что подтверждает факт термического расширения, а не действия термоупругих деформаций, поскольку модули упругости в этих направлениях различаются в 2 раза [157, 160].

Толщину  $\Delta d$  приповерхностного слоя, отличающегося по динамике решетки от объемных слоев, оценивали, используя соотношение [159]:

$$\alpha^{(V)} = \alpha^{(m)} + 2 \frac{\Delta d}{d} (\alpha^{(S)}_{\parallel} - \alpha^{(m)}) \quad (3.8)$$

Для известных значений  $\alpha$ , согласно (3.8), величина  $\Delta d \sim 1$  нм, что согласуется с теоретическими оценками работы [161].

Полученные экспериментальные данные позволяют построить мо-



дель поверхности (001) пленок Au, осажденных из лазерной эрозионной плазмы. Выражения (3.3)–(3.5) показывают, что рефлексy типа (110), (330) и т.п. могут присутствовать на электронограммах лишь в том случае, когда  $p = 2n + 1$ , т.е. когда по толщине пленки в направлении [001] укладывается полуцелое число периодов  $a_0$  (число монослоев  $p = 2d/a_0$ ). Соответствующие S-рефлексy на электронограммах обусловлены дифракцией на одном монослое Au, что экспериментально подтверждено в исследованиях с наклоном образца (рис. 3.3). Добавление одного монослоя делает  $p$  четным и  $F_{hkl} = 0$  (для  $h, k, l$  разной четности); происходит погасание этих рефлексов. Наиболее реальной является ситуация, когда поверхность Au (001) содержит островки и ступени моноатомной толщины, разделяющие области с четным и нечетным числом монослоев по толщине. Соответствующая схема в представлении модели жестких сфер дана на рис. 3.4.

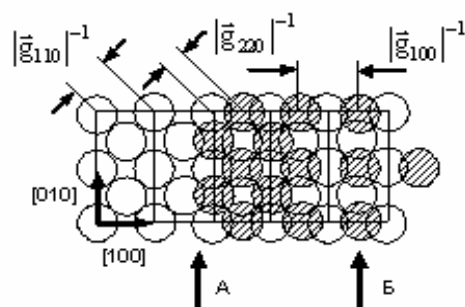


Рис. 3.4. Поверхность кристалла Au(001)

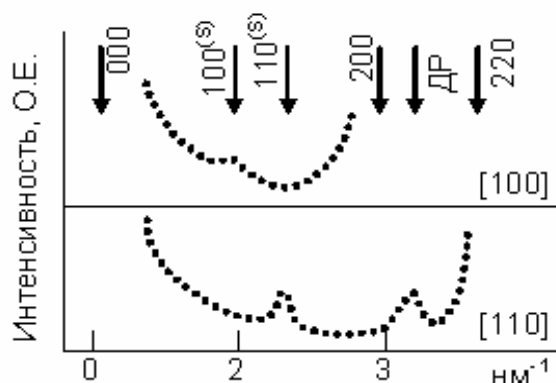


Рис. 3.5. Кривые фотометрирования в направлениях [100] и [110] электронограммы эпитаксиальной пленки Au (001)

Измеренные значения  $\alpha_{II}^{(S)}$  и  $\alpha^{(V)}$  показывают, что  $\alpha_{II}^{(S)} > \alpha^{(V)}$ , вследствие чего поверхностный слой Au должен испытывать значительные деформации сдвига [162]. Их снятию благоприятствует формирование поверхностных островков и ступеней моноатомной толщины, а также повышенная концентрация вакансий в поверхностном слое, упорядочение которых приводит к формированию вакансионной подрешетки с увеличенным периодом (вакансионная В-модель Лендера и Моррисона [158]). На рис. 3.5 приведены кривые фотометрирования электронограмм пленок золота в направлениях [100] и [110]. Электронограммы получены при повы-

шенной экспозиции фотопластинок. Отчетливо наблюдается пик интенсивности в положении, соответствующем отражению  $100^{(S)}$ , которое запрещено структурным фактором как для массивного кристалла, так и для одного монослоя Au (табл. 3.2). При наклоне образца поведение отражений  $100^{(S)}$  и  $010^{(S)}$  аналогично  $110^{(S)}$ , что позволяет сопоставить с ними поверхностный слой с примитивной решеткой (рис. 3.4) [163].

Анализ электронограмм и изображений (рис. 3.1 и 3.2) показывает, что пленки Au содержат значительную плотность дефектов упаковки ( $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Исследования темнопольных изображений непосредственно указывают на взаимосвязь монослойных поверхностных островков с дефектами упаковки: большая часть островков примыкает к проекции дефектов упаковки на Au(001), а интенсивность поверхностных отражений на электронограммах максимальна в том случае, когда присутствуют тяжи от двойниковых прослоек и дефектов упаковки. Следует заметить, что введение дефектов упаковки механическим путем приводит лишь к сдвигу по (111), что не меняет числа атомных монослоев. Однако несовершенства поверхности (001) подложек ЩГК (ступени, адсорбированные газы и пр.) могут приводить к формированию дефектов упаковки ростового происхождения, когда в процессе конденсации Au по разные стороны дефекта упаковки образуется четное и нечетное число монослоев  $p$ . В этом случае, естественно, на электронограмме обнаружатся рефлексы разной четности. В качестве примера на рис. 3.6 приведена модель жестких сфер дефекта упаковки ростового происхождения, связанного с моноатомной ступенью подложки КС1. Решетка Au изображена в той проекции, при которой плоскость залегания (111) дефектов упаковки перпендикулярна плоскости чертежа, совпадающей с Au ( $\bar{1}10$ ). Последовательность ABCACAB... обозначает чередование слоев с дефектами упаковки вычитания ( $\vec{R} = 1/3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ). Центры светлых и темных сфер сдвинуты на  $a_0/\sqrt{2}[\bar{1}10]$  друг относительно друга. Наличие ступени приводит к тому, что при любой толщине  $d$  число монослоев Au слева и справа от дефекта упаковки будет различаться на единицу. Так, на рис. 3.6 слева от дефекта упаковки четное, а справа – нечетное  $p$ . Добавление одного монослоя меняет ситуацию на обратную, так что в окрестности дефекта упаковки всегда будет «лишний» монослой зо-

лота, приводящий к дифракции с вектором  $\vec{g}_{hk0}$  (при  $h$  и  $k$  одинаковой четности). Данной модели благоприятствует и близость высот  $H$  моноатомной ступени КС1 ( $H_{KCl} = 0,313$  нм), сопрягающейся со ступенью в пленке Au ( $H_{Au} = 2/3 a_0 = 0,306$  нм). Последняя образована в результате сдвига на дефекте упаковки и вычитания одного монослоя Au.

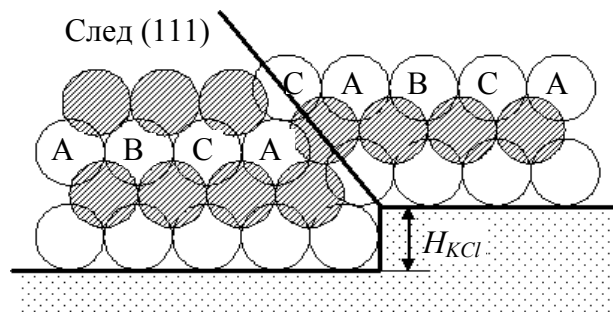


Рис. 3.6. Модель жестких сфер дефекта упаковки вычитания ростового происхождения ( $\vec{R} = 1/3 [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ) в пленке Au на моноатомной ступени КС1. Плоскость чертежа совпадает с Au ( $\bar{1}10$ )

Таким образом, в случае достаточно тонких (менее 5 нм) монокристалльных пленок дифракционные эффекты, обусловленные поверхностной структурой, играют существенную роль, что открывает новые возможности в изучении структуры и физических свойств поверхности методами, основанными на дифракции быстрых электронов.

### 3.3. Субструктурная неравновесность, обусловленная поверхностью пленки

Как известно, вещество в тонкопленочном состоянии является существенно неравновесным ввиду специфических условий кристаллизации, отличных от условий кристаллизации массивных тел. Наличие микропор и высокая концентрация вакансий, микродвойников и дефектов упаковки в пленках являются одним из источников субструктурной неравновесности [2]. Малая толщина пленки  $d$  при условии ее сплошности также предполагает неравновесность, обусловленную значительной долей поверхностной энергии, тем более, что толщина приповерхностного слоя  $\Delta d$ , отличающегося по динамике решетки от объемного, порядка  $d$  (3.8). Все это должно

вызывать внутрифазовые процессы старения, сопровождающиеся изменением субструктуры и морфологии пленки при условии сохранения ее химического состава и типа кристаллической решетки.

С целью исследования возможных превращений нами было проведено электронно-микроскопическое исследование пленок после длительного естественного старения на воздухе при комнатной температуре в течение трех лет. Поскольку осаждение золота велось на подложку, находящуюся также при комнатной температуре, то напряжения, обусловленные различными коэффициентами теплового расширения пленки и подложки, не возникали. Изучали образцы двух типов. В первом случае сразу после конденсации пленки отделяли в дистиллированной воде от подложки и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований (т.н. «свободные» пленки). Во втором случае естественное старение пленок проводили на подложке (001)KCl, а отделяли их непосредственно перед исследованием. Релаксация напряжений в таких образцах, обусловленная размерным несоответствием пленки и подложки, протекала путем образования складок (рис. 3.7).

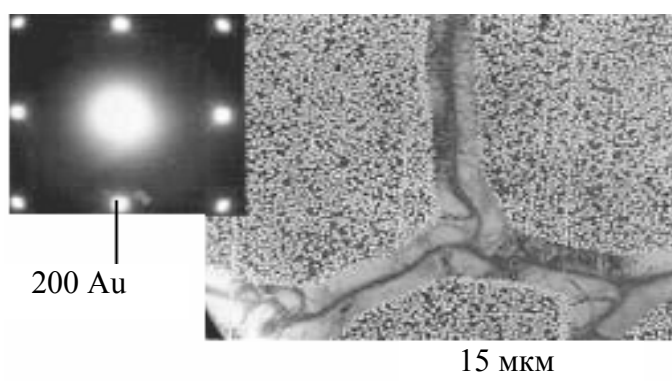


Рис. 3.7. Морфологические изменения в пленке золота после естественного старения (3 года) на подложке KCl при комнатной температуре.

В области складки пленка была упруго изогнута и не касалась подложки. Формирование подобных гофрированных структур, вызванных релаксацией напряжений, наблюдали ранее для многих пленок, осажденных на ЦГК (например, в пленках Ni и сплавов Ni–Fe [164]).

Установлено, что длительное естественное старение пленок обоих типов не сопровождается субструктурными перестройками, устраняющими дефекты упаковки и микродвойники, что обычно имеет место при переориентации пленки (001)→(111). Как будет показано ниже, такие перестройки происходят при более высоких температурах. Процесс старения

проявляется в развитии микропористости, которое в свободных пленках и в пленках на подложке протекает по-разному. В свободных пленках микропоры были распределены равномерно по всей площади и не имели выраженной геометрической формы и кристаллографической огранки. В пленках Au на подложках (001)KCl поры располагались между складками и имели преимущественно прямоугольную форму с огранкой по плоскостям (100) и (010). Соответствующие электронные микрофотографии приведены на рис. 3.8.

Развитие кристаллографической огранки поры по мере ее роста является проявлением анизотропии поверхностной энергии. Как известно, равновесная форма кристалла (в том числе и отрицательного), определяется ориентационной зависимостью величины поверхностной энергии  $\gamma(\vec{n})$ , где  $\vec{n}$  – вектор нормали к поверхности [165]. Расчет полярной диаграммы в сечении, перпендикулярном оси зоны Au [001], и построение Вульфа проведены в [166]. Показано, что для сквозной цилиндрической поры в золоте равновесной формой в сечении (001) является восьмиугольник, ограниченный следами плоскостей  $\{100\}$  и  $\{110\}$ .

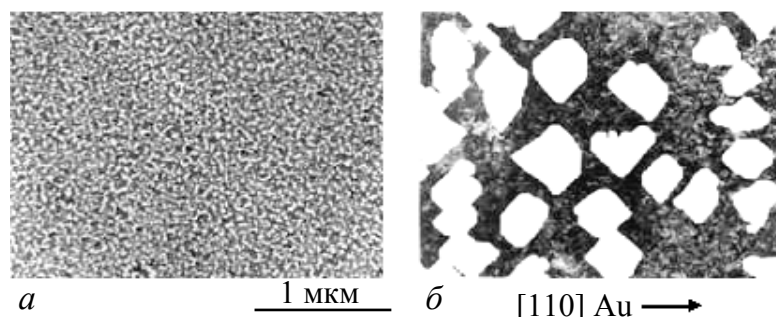


Рис. 3.8. Микропористость в лазерных конденсатах золота после естественного старения на воздухе в течение трех лет: *a* – свободные пленки; *б* – пленки на подложке (001) KCl

Наблюдаемая преимущественная огранка по  $\{100\}$  в нашем случае должна быть отнесена за счет проявления дополнительного вклада анизотропии поверхности (001)KCl, в контакте с которой длительное время находилась пленка золота. Результаты статистической обработки микрофотографий микропористости, сформировавшейся в образцах обоих типов, приведены на рис. 3.9 и в табл. 3.3.

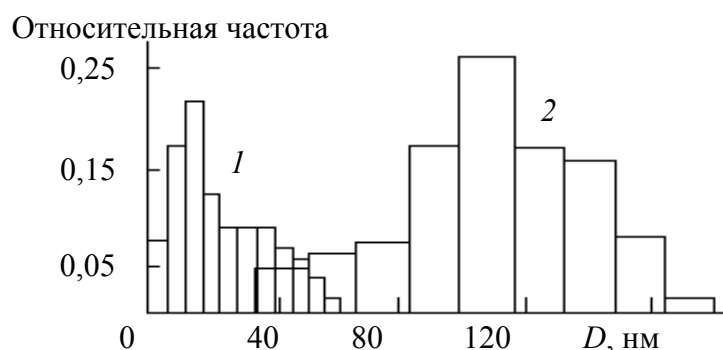


Рис. 3.9. Гистограммы распределения размеров микропор: 1 – свободные пленки; 2 – пленки на подложке (001) КС1

Таблица 3.3 – Характеристики микропористости в тонкопленочных лазерных конденсатах золота после естественного старения

$N$	Величина	Свободные пленки	На подложке КС1
1	$\eta(\%)$	33	40
2	$\rho(\text{см}^{-2})$	$8,6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$
3	$\bar{D}(\text{мкм})$	0,022	0,110
4	$\sigma_B(\text{мкм})$	0,013	0,014
5	$K(\%)$	59	12,7
6	$D_{\min}(\text{нм})$	2–4	5–8

*Примечание:*  $\eta$  – коэффициент заполнения поверхности пленки порами;  $\rho$  – плотность пор;  $\bar{D}$  – средний размер поры;  $\sigma_B$  – среднеквадратичное отклонение  $D$ ;  $K$  – коэффициент вариации, равный  $\sigma_B/\bar{D}$ ;  $D_{\min}$  – минимальный диаметр обнаруженных микропор.

Анализ приведенных в табл. 3.3 данных показывает, что средний размер и общий объем пор в пленках Au на КС1 выше, чем в свободных, а рассеяние их размеров, характеризуемое коэффициентом вариации  $K$ , меньше. Развитие микропористости при естественном старении пленок следует трактовать как результат общего понижения свободной энергии системы  $F$  [167]. Допустим, что в начальный момент времени сквозная пора в пленке на подложке – это цилиндр радиусом  $r$  и высотой  $d$ . Увеличе-

ние  $r$  на  $dr$  сопровождается ростом площади боковой поверхности цилиндра на  $2\pi d \cdot dr$ , уменьшением границы раздела пленка-воздух на  $2\pi r \cdot dr$  и пленка-подложка на  $2\pi r \cdot dr$ . Тогда связанное с поверхностью изменение свободной энергии в системе пленка-подложка  $dF_{\text{пс}}$  и для свободной пленки  $dF_{\text{п}}$  можно записать как:

$$dF_{\text{пс}} = 2\pi \left[ d - r \left( 1 + \frac{\gamma_{\text{пс}}}{\gamma_{\text{п}}} - \frac{\gamma_{\text{с}}}{\gamma_{\text{п}}} \right) \right] \gamma_{\text{п}} dr \quad (3.9, \text{ а})$$

$$dF_{\text{п}} = 2\pi (d - 2r) \gamma_{\text{п}} dr, \quad (3.9, \text{ б})$$

где  $\gamma_{\text{п}}$ ,  $\gamma_{\text{с}}$  и  $\gamma_{\text{пс}}$  – это поверхностная энергия пленки, подложки и границы раздела пленка – подложка соответственно. Соответственно, выражение (3.9, а) переходит в (3.9, б), если условно положить  $\gamma_{\text{пс}}/\gamma_{\text{п}} = 1$  и  $\gamma_{\text{с}}/\gamma_{\text{п}} = 0$ . Когда  $dF < 0$ , пора будет расти. В противном случае энергетически оправдано ее залечивание. Критический радиус  $r^*$ , соответствующий стабильной поре (когда  $dF = 0$ ), можно найти, используя (3.9):

$$r_{\text{пс}}^* = \frac{d}{1 + \frac{\gamma_{\text{пс}}}{\gamma_{\text{п}}} - \frac{\gamma_{\text{с}}}{\gamma_{\text{п}}}}, \quad (3.10, \text{ а})$$

$$r_{\text{п}}^* = \frac{d}{2}, \quad (3.10, \text{ б})$$

где индексы «пс» и «п» относятся соответственно к пленкам на подложке и к свободным пленкам.

Энергия  $\gamma_{\text{пс}}$  для золота на КС1 неизвестна. Для ее оценки воспользуемся соотношением [168]:

$$\gamma_{\text{пс}} = \gamma_{\text{п}} + \gamma_{\text{с}} - \gamma_{\text{а}}, \quad (3.11)$$

где  $\gamma_{\text{а}}$  есть энергия адгезии пленки на подложке. Следуя [168], ее можно оценить как энергию адсорбции  $\varepsilon_{\text{а}} = 0,689$  эВ [169] атомов Au, отнесенную к площади  $(3,15)^2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>, приходящейся на один катион поверхности (001)КС1, что дает  $\gamma_{\text{а}} = 1,116$  Дж · м<sup>-2</sup>. Для (001) поверхности золота  $\gamma_{\text{п}} = 1,165$  Дж · м<sup>-2</sup> [3], а для КС1  $\gamma_{\text{с}} = 0,1075$  Дж · м<sup>-2</sup> [121]. Тогда по (3.11) оценочное значение  $\gamma_{\text{пс}}$  составит 0,156 Дж · м<sup>-2</sup>. В этом случае, согласно (3.10, а), критический радиус поры в пленке золота на подложке  $r_{\text{пс}}^* = 0,96 d$ , что почти вдвое больше, чем в свободной пленке, где  $r_{\text{п}}^* = 0,5 d$ .

Движущей силой изменения размера пор является давление  $P$ , которое можно оценить как производную от  $F$  по  $r$ , отнесенную к единице

площади цилиндрической поверхности [170]. Используя (3.9) с учетом (3.10), получим:

$$D = -\frac{1}{2\pi r d} \left( \frac{dF}{dr} \right) = \gamma_i \left( \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right), \quad (3.12)$$

где  $r^*$  принимает значение  $r_{\text{пс}}^*$  или  $r_{\text{п}}^*$ . Графически эта зависимость показана на рис. 3.10. Она дает качественное объяснение большей плотности пор в свободных пленках. Если после осаждения в пленках изначально присутствуют поры с радиусами от  $r_1$  до  $r_2$ , то, согласно рис. 3.10, на подложке будут расти те из них, для которых  $r_2 \geq r \geq r_{\text{пс}}^*$ , и  $P(r) > 0$ . Остальные поры под действием давления будут стягиваться и со временем исчезнут. В свободных пленках этот интервал  $r_2 \geq r \geq r_{\text{п}}^*$  вдвое больше, поскольку  $r_{\text{пс}}^* \approx 2r_{\text{п}}^*$ .

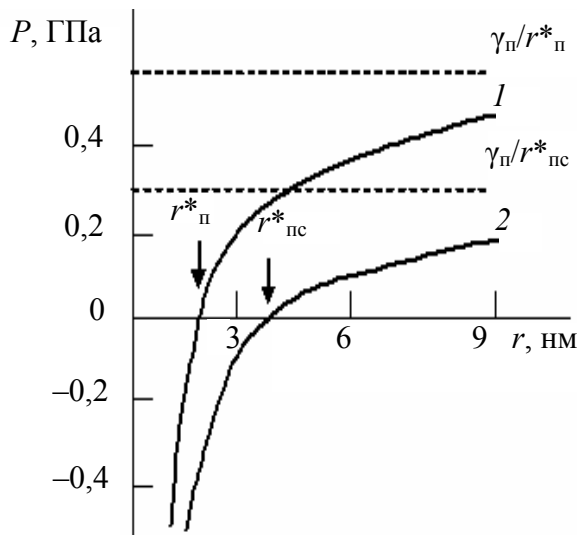


Рис. 3.10. Зависимость давления  $P$  на поверхности микропоры от ее радиуса  $r$  для свободных пленок (кривая 1) и для пленок на подложке (кривая 2)

Аналогичным образом можно объяснить меньшее рассеяние размеров пор (меньший коэффициент вариации  $K$ , табл. 3.3) в пленках золота на подложке. Изначальное присутствие микропор (1 – 8 нм) в свежесоздаваемых пленках Au установлено в [171]. Их происхождение связано как с конденсацией вакансий, так и со слиянием островков на стадии коалесценции. В пленках золота толщиной  $d \sim 4$  нм способными к росту на подложке будут те поры, для которых  $r > 4$  нм и  $r > 2$  нм в случае свободных пленок. Остальные поры с течением времени будут залечиваться. Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что в пленках после естественного старения присутствуют лишь те поры, для которых  $r \geq r^*$ . Ми-



нимальный наблюдаемый размер пор соответствует  $2r^*$ . Такие поры стабильны и показаны на рис. 3.11, *а*.

Увеличение толщины пленки выше  $2r_2 \approx 8$  нм подавляет развитие пор при естественном старении, поскольку размеры изначально присутствующих пор оказываются меньше критического. В этом случае формирование пористости не происходит (рис. 3.11, *б*).

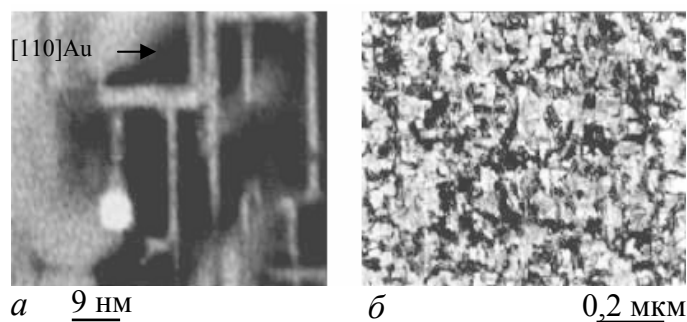


Рис. 3.11. Трехлетнее естественное старение пленок золота на подложках КС1:

*а* – стабильная пора, размер которой близок к критическому;

*б* – пленка толщиной 15 нм, где развитие пористости не произошло [167]

В заключение следует упомянуть о возможности использования сверхтонких монокристалльных пленок Au, перфорированных порами, в практике юстировки электронных микроскопов. Так, мерой коэффициента сферической аберрации объектива может служить смещение прямоугольной поры на изображении пленки при переходе от режима светлого к режиму темного поля. Перфорированные порами тонкопленочные объекты из золота можно также использовать для калибровки ступеней фокусировки объектива электронного микроскопа, калибровки увеличения, коррекции астигматизма и др. Полный перечень подобных применений в практике электронной микроскопии приведен в [172].

## Глава 4

### ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОСТРУКТУР ПРИ ЛАЗЕРНО-ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ СООСАЖДЕНИЯ

#### 4.1. Структурообразование при лазерно-термическом соосаждении

В подразд. 2.1 и 2.2 главы 2 показано, что средняя скорость роста пленок Au, Ag, Pd и др. при непосредственном осаждении пароплазменного потока на подложку сравнительно низка. При плотности потока лазерного излучения  $q \geq 10^9$  Вт · см<sup>-2</sup> эффективная скорость роста пленок  $V_3 \leq 0,1$  нм · с<sup>-1</sup>. Анализ состава пленок благородных металлов, осажденных на подложку KCl, проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показал присутствие элементов K и Cl в слое пленки, контактирующем с подложкой. Это непосредственно указывает на факт частичного распыления поверхности подложки продуктами лазерной эрозии мишени, что инициирует повышенную концентрацию ориентирующих центров зарождения пленки (раздел 2). Однако присутствие в осаждаемом потоке высокоэнергетичных ионов также может вызвать и частичное распыление самой осаждаемой пленки. Было сделано предположение, что наряду с процессами осаждения происходит реиспарение и распыление пленки осаждаемого слоя.

Действительно, при  $q \geq 10^9$  Вт · см<sup>2</sup> в паро-плазменном факеле присутствуют ионы с энергией от 100 до 1000 эВ [45], для которых коэффициент самораспыления материала мишени  $\check{S} > 1$  ( $\check{S}$  – это среднее число атомов, удаляемых с поверхности твердого тела одной падающей частицей). Согласно [173, 174], при энергии  $E = 500$  эВ значения  $\check{S}$  для золота, серебра и палладия соответственно равны 2,5; 3,0 и 2,2. Подобное различие коэффициентов самораспыления Au и Ag сказывалось, в частности, на времени конденсации пленок  $t$ : в случае Au заданная толщина пленки достигалась при меньшем значении  $t$  по сравнению с Ag [104].

Для экспериментального подтверждения факта распыления и реиспарения вещества пленки использовали дополнительную подложку (подложка 3 на рис. 2.2), помещаемую таким образом, чтобы на ней могли конденсироваться рассеянные частицы. При распылении серебра непосредственно из пароплазменного потока на подложке 2 формировалась первичная пленка Ag.

Ее структура представлена на рис. 4.1, *а*: пленка эпитаксиальная в ориентации  $[110] (001) \text{Ag} // [110] (001) \text{KCl}$  и находится на островковой стадии роста.

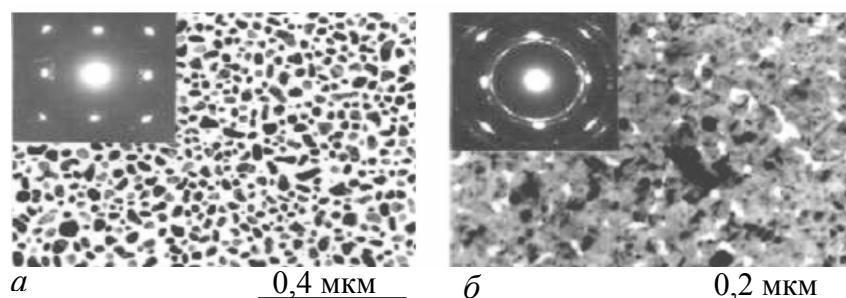


Рис. 4.1. Структура пленок серебра: *а* – первичная пленка, осажденная непосредственно из лазерной плазмы на  $(100) \text{KCl}$  при комнатной температуре; *б* – вторичная пленка, осажденная из потока отраженных и распыленных атомов

На рис. 4.1, *б* показана структура вторичной пленки  $\text{Ag}$ , сформировавшейся на грани  $(001)$  кристалла  $\text{KCl}$ , помещенного в позицию подложки 3. Пленка почти сплошная и текстурированная. Ее толщина в несколько раз больше, чем толщина первичной пленки. Все это указывает на то, что вторичная пленка формируется из распыленного потока атомов, находящихся преимущественно в нейтральном зарядовом состоянии, что близко к режиму обычного термического осаждения. Следует заметить, что в случае диссоциирующих соединений использование данной схемы конденсации позволяет установить, какая составляющая реиспаряется наиболее интенсивно, так как состав вторичной пленки будет обогащен летучим компонентом. Таким образом, при конденсации пленок непосредственно из ЛЭП на подложки ЩГК создаются благоприятные условия для эпитаксиального роста, но падает  $I_{\text{э}}$  за счет интенсивного реиспарения и распыления осаждаемого вещества.

Образование зародышей и начальные стадии роста пленки являются ответственным этапом, поскольку они определяют такие важные характеристики, как ориентация и эффективная толщина наступления стадии сплошности. Изначально задавая искусственные центры зарождения на поверхности подложки, можно улучшить условия эпитаксиального роста пленки: увеличить плотность зародышей и понизить температуру эпитаксии. Так, в [175, 176] показано, что предварительная конденсация на поверхности  $(001) \text{NaCl}$  солей  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{PbCl}_2$  улучшает условия эпитаксиального роста золота; искусственные центры зарождения в виде частиц золота способствуют ориентированному росту полупроводниковых пленок  $\text{SnSe}$  и  $\text{SnTe}$ . Если в каче-

стве искусственных центров зарождения использовать ориентированные частицы вещества, осажденные из первичного пароплазменного потока (подобные тем, что показаны на рис. 4.1, *а*), то в дальнейшем при изменении способа конденсации можно сохранить благоприятные вышеупомянутые условия для эпитаксии при лазерном осаждении. Поэтому нами был разработан и опробован метод термического и лазерного соосаждения [102, 103]. В случае моновариантного соосаждения термическому испарению материала *A* предшествовала конденсация малого количества (толщина пленки  $\sim 0,4$  нм) того же материала *A* из лазерной эрозионной плазмы. Далее включали термический испаритель 4 (рис. 2.2) и при одновременном осаждении двух потоков (термического и пароплазменного) на подложке наращивали пленку требуемой толщины. При бинарном соосаждении из лазерной эрозионной плазмы предварительно осаждалось вещество *B*. Исследованные комбинации испаряемых материалов собраны в табл. 4.1. Там же даны сведения о структурном состоянии пленок в случае конденсации на (100) KCl при комнатной температуре. Из таблицы следует, что моновариантное и бинарное соосаждение во многих случаях обеспечивает рост монокристаллических пленок в тех же условиях, что и при конденсации из чистой эрозионной лазерной плазмы. При этом достигается повышение скорости роста пленок до скорости, соответствующей термическому испарению (0,3 – 1 нм/с).

Таблица 4.1 – Изученные комбинации испаряемое (*A*) / распыляемое (*B*) вещество при лазерно-термическом соосаждении пленки

Лазерное распыление (B)	Термическое испарение (A)						
	C	Cr	Al	Pd	Ag	Au	Cu
C	Ам	Ам	Пол	Пол	Пол	Пол	Пол
Cr	Ам	Ам	Пол	Пол	Пол	Пол	–
Al	Ам	Ам	Пол	Пол	Пол	Пол	–
Pd	–	–	(001)	(001)	(001)	(001)	(001)
Ag	–	Ам	(001)	(001)	(001)	(001)	(001)
Au	–	Ам	Au <sub>2</sub> Al	(001)	(001)	(001)	(001)

*Примечание:* Ам – аморфный конденсат; Пол – поликристаллический конденсат; (001) – эпитаксиальная пленка параллельной ориентации

Структура эпитаксиальных пленок золота, полученных при моновариантном соосаждении на (001) и (111) гранях KCl при комнатной температуре, показана на рис. 4.2, *а* и *б* соответственно. Так же были получены монокристалльные пленки Ag и Pd на KCl при моновариантном соосаждении.

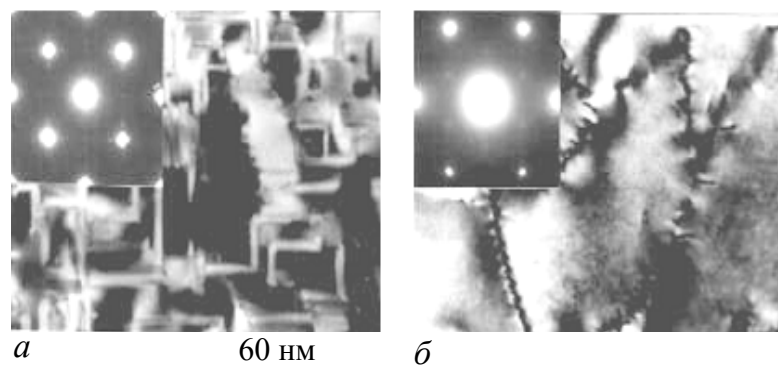


Рис. 4.2. Структура пленок Au при моновариантном лазерном и термическом соосаждении на (001) KCl (*а*) и (111) KCl (*б*) при комнатной температуре

При бинарном лазерно-термическом соосаждении следует различать две ситуации. Первая касается тех веществ, которые образуют эпитаксиальные пленки при конденсации первичного пароплазменного потока. Эпитаксиальный рост при бинарном лазерно-термическом соосаждении вещества *A* был уже возможен даже тогда, когда подслоем *B*, осаждаемый из ЛЭП, находился на стадии зарождения и роста островков. Такая ситуация имела место при различных перестановках плазмы *B*-термическое испарение *A* для элементов Au, Ag и Pd (рис. 4.3). Она принципиально ничем не отличалась от моновариантного соосаждения, когда эпитаксиальный рост происходил на ориентирующих центрах, образующихся в первые мгновения осаждения ЛЭП. Потенциальный рельеф подложки, создаваемый такими центрами и дефектами радиационного происхождения, обеспечивает эпитаксиальный рост и при термическом испарении вещества. Структура и степень дисперсности пленок, получаемых методом моновариантного лазерно-термического соосаждения, аналогична той, которая образуется при чисто лазерном испарении.

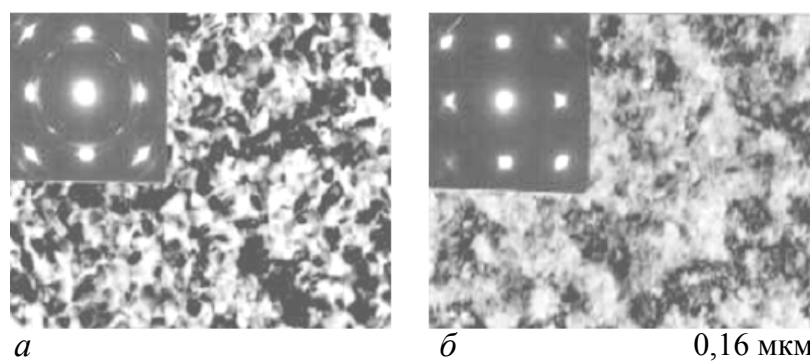


Рис. 4.3. Бинарное лазерно-термическое соосаждение пленок на островковом ориентирующем подслое: *а* – термическое осаждение Au в плазме Ag; *б* – термическое осаждение Ag в плазме Pd

Вторая ситуация соответствует осаждению тех веществ, которые не образуют эпитаксиальных пленок на ЦГК непосредственно из ЛЭП, таких как Al и Cu. Необходимым условием их эпитаксиального роста было наличие тонкого ( $\sim 4$  нм) сплошного ориентированного подслоя металла (например, Au, Ag или Pd), осажденного из первичного паро-плазменного потока. В этом случае на межфазной границе имела место сильная металлическая связь, обеспечивавшая послойный рост при термическом осаждении вещества *A* (Cu или Al) на подслое *B* (Au, Ag или Pd). На электронограммах от таких образцов обнаруживали эффекты двойной дифракции. Изображения дополнительных пятен вокруг центрального рефлекса (000) отчетливо выявляются методом малоугловой дифракции, что показано на примере пленки меди, осажденной в плазме золота (рис. 4.4, *а*). Электроно-микроскопические изображения структуры подобных пленок, осажденных бинарным лазерно-термическим испарением, показаны на рис. 4.4.

Следует отметить качественное различие в степени ориентированности пленки при термическом осаждении Cu в плазме Au (параллельное ориентационное соотношение относительно друг друга и подложки) и наоборот – при термическом осаждении Au в плазме Cu (поликристалл). Отсутствие эпитаксии во втором случае объясняется тем, что при лазерном испарении меди на (001) KCl ориентированного подслоя не возникает.

На основании проведенных исследований следует заключить, что предложенный способ лазерно-термического соосаждения веществ имеет

ряд преимуществ по сравнению как с чисто лазерным, так и с термическим способами нанесения пленок. В первом случае достигается большая эффективная скорость роста за счет компенсации потерь вещества, вызванных распылением и реиспарением атомов осажденного слоя. Во втором случае проявляется эффект низкотемпературной эпитаксии за счет формирования сплошного или островкового ориентированного подслоя из первичного пароплазменного потока.

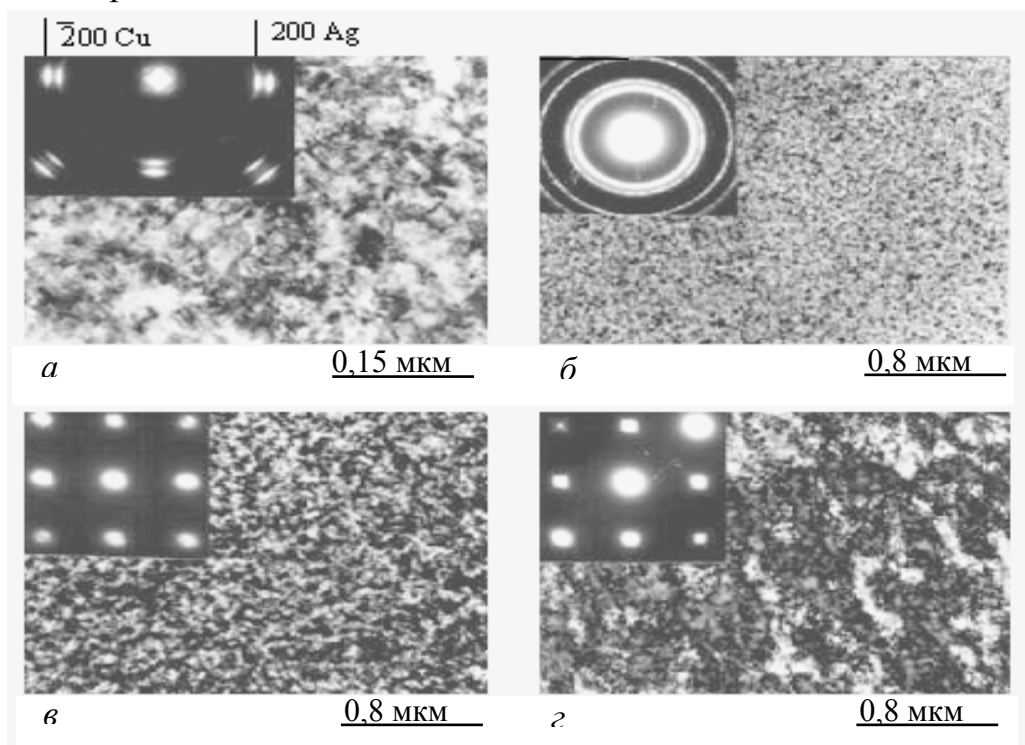


Рис. 4.4. Бинарное лазерно-термическое соосаждение пленок на сплошном ориентирующем подслое: *а* – осаждение Cu в плазме Au на (001) Au. В левом верхнем углу приведена картина малоугловой дифракции, иллюстрирующая появление экстра пятен вокруг рефлекса (000); *б* – осаждение Au в плазме Cu на поликристаллический подслон Cu; *в* – осаждение Cu в плазме Pd на (001) Pd; *г* – осаждение Al в плазме Ag на (001) Ag

## 4.2. Рекристаллизация и морфологические изменения при отжиге

Приведенные в данном подразделе результаты электронно-микроскопических исследований структурных и морфологических перестроек, происходящих при отжиге, относятся к пленкам золота, выращенным на ЦГК методом моновариантного лазерно-термического соосажде-

ния. В то же время они являются общими для пленок благородных металлов (Au, Ag и Pd), осажденных как прямым лазерным распылением, так и лазерно-термическим соосаждением, что обусловлено идентичностью исходной структуры. Как уже отмечали, особенностью структуры низкотемпературных эпитаксиальных лазерных конденсатов является высокая степень их дисперсности, вызванная большой плотностью дефектов упаковки и границ микродвойников роста, формирующихся на стадии коагуляции при повышенной плотности островков.

Для изучения возможности устранения блочности и исследования термической устойчивости пленки после напыления с исходной ориентацией (001), (011) и (111) подвергали термическому отжигу в вакууме. Структурные релаксации, инициированные тепловым воздействием, изучали как в свободных пленках (после их отделения от подложки), так и в пленках на подложках ЦГК. В первом случае использовали радиационный отжиг, помещая пленки золота на предметных сетках (с приваренной к ним термодварой) на определенном расстоянии от вольфрамовой ленты, накаливаемой электрическим током. Во втором случае пленки, осажденные при комнатной температуре, нагревали вместе с подложками непосредственно после осаждения.

В интервале температур 430–460 К в пленках (001) и (011) Au отжиг инициировал разрастание микродвойников и повышение степени ориентированности слоя (рис. 4.5, *а* и *б*). В мозаичных пленках ориентации (111) с размером блоков мозаики ~25 нм отжиг инициировал устранение блочности и формирование вертикальных двойниковых границ по {211} (рис. 4.5, *в*) [135]. Вблизи верхней границы указанного интервала температур и выше в пленках (001) Au как в свободном состоянии, так и на подложке (001) ЦГК наблюдали явление переориентации (001) → (111) Au, которое сопровождалось устранением микродвойников (МД) и дефектов упаковки (ДУ) в рекристаллизованных зернах. Изображение участка границы раздела областей пленки с исходной (001) ориентацией и (111) после рекристаллизации показано на рис. 4.5, *г*.



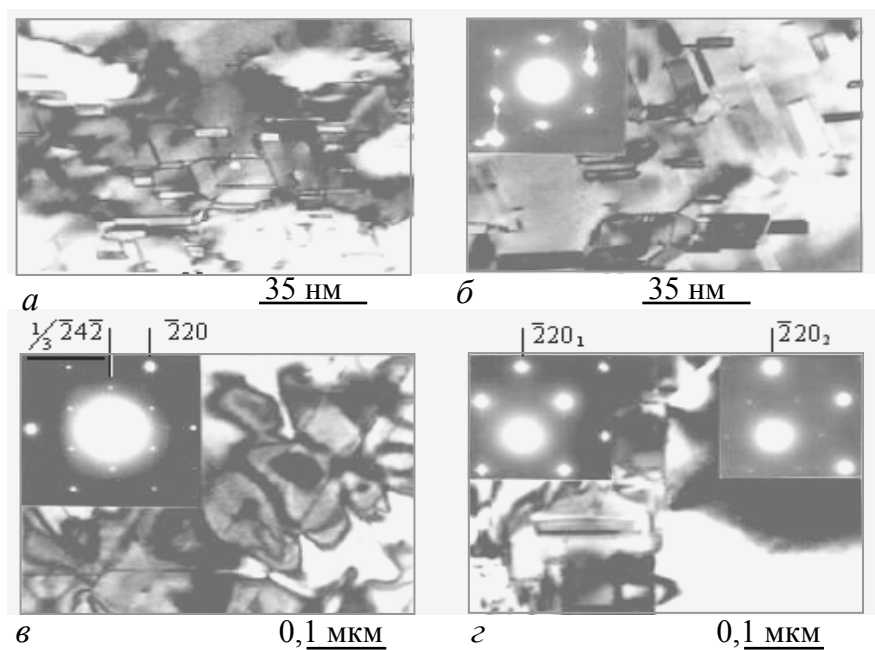


Рис.4.5. Структурные изменения в лазерных конденсатах золота при отжиге: *а* – исходная пленка ориентации (011); *б* – то же после радиационного отжига при температуре  $T_0 = 460$  К в течение  $t_0 = 60$  мин; *в* – формирование вертикальных двойниковых границ в пленках ориентации (111). Радиационный отжиг при  $T_0 = 470$  К и  $t_0 = 30$  мин; *г* – переориентация при рекристаллизации пленки. 1 и 2 – области исходной (001) и конечной (111) ориентации соответственно. Отжиг на подложке (001) KCl при  $T_0 = 570$  К и  $t_0 = 120$  мин.

Граница фасетирована и состоит из сегментов, совпадающих с плоскостями  $\{111\}$  границ микродвойников, что указывает на их непосредственную связь с процессом переориентации. Повышение температуры  $T_0$  и длительности отжига  $t_0$  инициирует процесс переориентации и вызывает явление пористости. Тангенциальное разрастание и слияние пор приводит к потере сплошности пленок. Участки пленки, которые не претерпели переориентацию, содержат поры прямоугольной формы с огранкой по  $\{110\}$  Au (рис. 4.6, *а*).

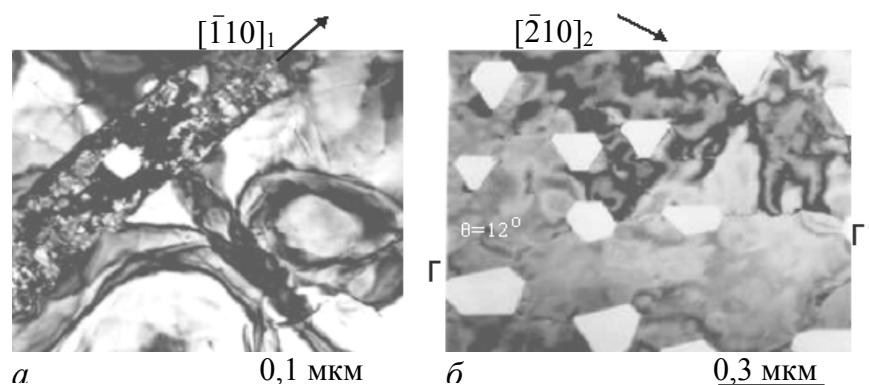


Рис. 4.6. Поры в зернах золота исходной (001) (а) и конечной (111) (б) ориентации. Отжиг на подложке (001) KCl при  $T_0 = 570$  К в течение 6 часов.  
 $\Gamma - \Gamma'$  – граница наклона с произвольным углом разориентации  $\theta$

Рекристаллизованные зерна (111) Au содержат поры в форме шестиугольника, которые огранены по  $\{112\}$  (рис. 4.6, б). Заметного влияния на процесс рекристаллизации со сменой ориентации и на огранку пор в пленках подложка не оказывала. Так, огранка пор в свободных (001) пленках и на подложке ЩГК была одинакова по  $\{110\}$ , что согласуется с данными [166] при отжиге свободных пленок. В то же время при трехлетнем естественном старении (при комнатной температуре) влияние подложки проявлялось в развитии ограненных пор по  $\{100\}$  (рис. 3.8, б). Наибольшей стабильностью обладали пленки с исходной (111) ориентацией, что обусловлено минимальной энергией поверхности (111) Au. Переход (001)  $\rightarrow$  (111) Au при отжиге обеспечивал пленкам с исходной (001) ориентацией почти такую же стабильность.

На рис. 4.7, а изображено положение узлов ГЦК решетки матрицы золота (1) и двойника (2) так, что плоскость рисунка совпадает с общей для них плоскостью  $(\bar{1}10)$  Au, которая перпендикулярна плоскости двойникования (111) [177].

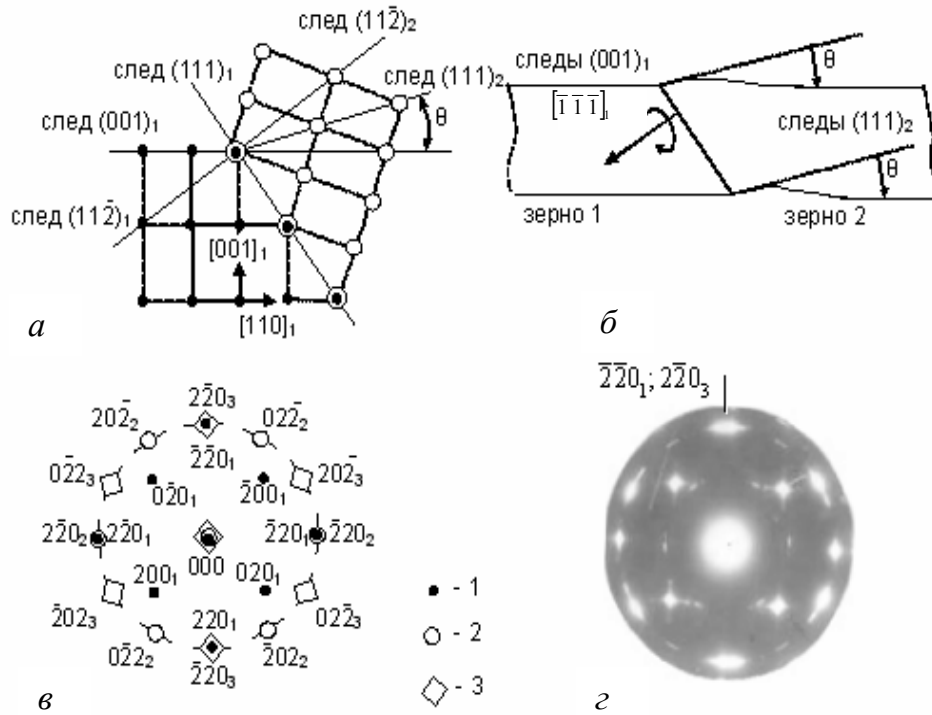


Рис. 4.7. Переориентация в пленках (001) Au: *а* – сопряжение решеток матрицы (1) и двойника (2). Плоскость чертежа соответствует общей плоскости  $(\bar{1}10)$ ; *б* – рост двойника и поворот плоскости  $(111)_2$  в положение, параллельное плоскости пленки. Схема (*в*) и экспериментальная электронограмма (*г*) двухпозиционного роста зерен. 1 – исходная ориентация (001); 2 и 3 – позиции новой  $(111)_2$  и  $(111)_3$  ориентации соответственно  $[1\bar{7}7]$

Из рисунка видно, что плоскости  $(221)_2$  двойника параллельны плоскостям  $(001)_1$  матрицы (которые параллельны поверхности пленки и подложки). Наиболее простой вариант переориентации  $(001) \rightarrow (111)$  Au при отжиге – это разрастание двойниковой прослойки и последующий ее поворот вокруг общей оси  $[\bar{1}10]$  на угол  $\theta$ :

$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}, \quad (4.1)$$

где направление  $[U_1 V_1 W_1] = [221]_2$  и  $[U_2 V_2 W_2] = [111]_2$ . Согласно (4.1), угол  $\theta = \arccos(5/3\sqrt{3})$ , что составляет  $15^\circ 47' 59''$ . Как известно, рост микродвойников в ГЦК металлах происходит за счет перемещения двойникующих дислокаций с вектором Бюргерса  $(a_0/6) \langle 112 \rangle$ . Возможен (и более эф-

фективен) также полюсный механизм роста, когда двойникующая дислокация вращается вокруг полюса в плоскости дефекта упаковки [178, 179]. Условная схема такой переориентации, включающая рост и поворот двойниковой прослойки, показана на рис. 4.7, б. Поскольку направления  $[110]$  и  $[\bar{1}10]$  в ГЦК металлах равноправны, то предложенная схема автоматически предполагает двухпозиционное зарождения и рост на микродвойниках новых зерен ориентации (111):

$$[\bar{1}10](001)_1 // [\bar{1}10](111)_2, \quad (4.2 \text{ а})$$

$$[110](001)_1 // [\bar{1}10](111)_3. \quad (4.2 \text{ б})$$

Случаю двухпозиционного роста зерен должна соответствовать схема электронограммы, приведенная на рис. 4.7, в. Экспериментальная электронограмма частично рекристаллизованной пленки подтверждает это соотношение (рис. 4.7, г), несмотря на азимутальное размытие в пределах  $10^\circ$  рефлексов с осью зоны  $[111]$ . Прямым доказательством двухпозиционного зарождения новых зерен ориентации (111) на микродвойниках является снимок на рис. 4.8, а. В этом случае новые зерна (2) и (3) должны быть разделены  $90$  (или  $30$ ) градусной границей. Начало формирования такой границы между зернами 2 и 3 (рис. 4.8, а) и более позднее ее развитие (рис. 4.8, б) также представлены на электронных микрофотографиях.

Ближайшая ориентация совпадения задается специальным углом поворота вокруг оси  $[111]$  на угол  $\theta^* = 92,2^\circ$  ( $27,8^\circ$ ) [180]. Соответствующая такому углу  $\theta^*$  решетка совпадающих узлов (PCY) характеризуется параметром  $\Sigma = 13$  ( $\Sigma$  – это величина, обратная отношению числа совпадающих узлов к общему числу узлов ячейки PCY).

Встречный рост зерен из параллельных микродвойников приводит к формированию специальной  $180$  (или  $60$ ) градусной границы наклона (рис. 4.8, в), для которой  $\Sigma = 3$ . Как видно из электронограммы на рис. 4.7, г, между  $\langle 110 \rangle$  матрицы и зерен рекристаллизации возможна разориентация на угол  $\approx 10^\circ$ . Это означает, что между зернами (Au) ориентации (111) кроме границ специального типа присутствуют границы наклона с произвольным углом разориентации. Присутствие таких границ показано на рис. 4.6, б. Пересечение границы и поры искажает огранку последней: появляются изломы и нарушается параллельность граней.

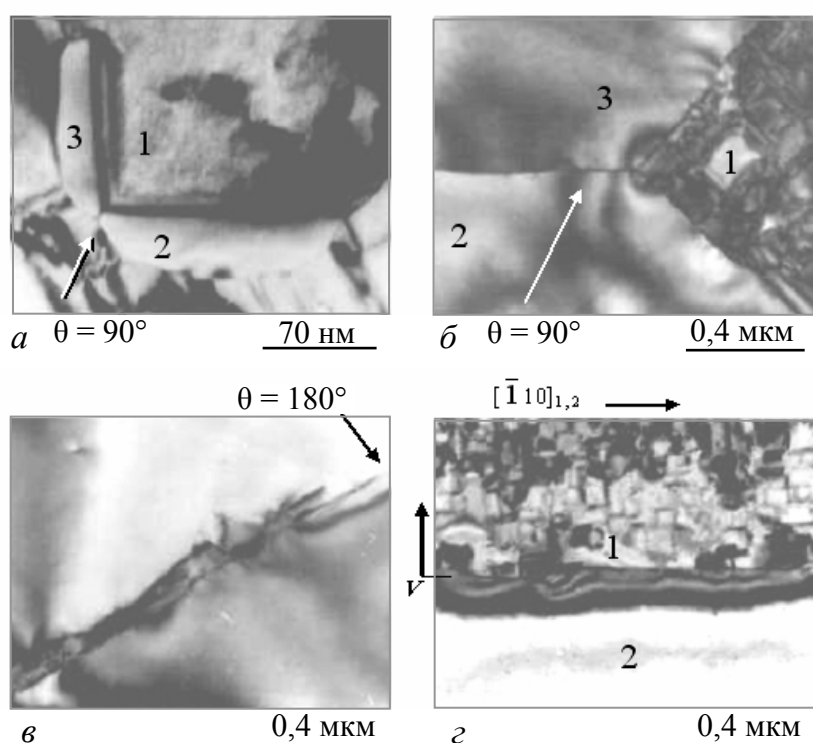


Рис. 4.8. Радиационный отжиг пленок Au: *a* – двухпозиционное зарождение новых зерен и 90 (30) градусной границы между ними; *б* – граница того же типа на более поздней стадии роста; *в* – 180 (60) – градусная граница наклона; *г* – изгибные экстинкционные контуры вблизи границы сопряжения зерен исходной (1) и новой (2) ориентации. Стрелка *V* указывает на направление перемещения фронта рекристаллизации

Рекристаллизация с переориентацией  $(001) \rightarrow (111)\text{Au}$  практически полностью очищает пленку от дислокаций, границ микродвойников (МД) и дефектов упаковки (ДУ) (рис. 4.5, *г* и 4.8, *г*), а также понижает энергию поверхности. Связанную с этими процессами суммарную движущую силу  $P_c$  можно представить в виде [181]:

$$P_c = -\frac{1}{S} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) = D_a + D_i + D_s, \quad (4.3)$$

где  $F$  – свободная энергия выделенного участка пленки с площадью в поперечном сечении  $S$ , а  $x$  – направление движения фронта рекристаллизации. Изменение плотности дислокаций  $\Delta n_d$  при рекристаллизации обусловливает движущую силу  $P_d = Gb^2\Delta n_d$  ( $G$  – модуль сдвига,  $\vec{b}$  – вектор

Бюргерса). Изменение поверхностной энергии  $\Delta\gamma_{\text{п}}$  обуславливает  $P_{\text{п}} = 2\Delta\gamma_{\text{п}}/d$ , а устранение границ МД и ДУ обуславливает  $P_{\text{г}} = S_{\text{г}}\gamma_{\text{г}}$ , где  $S_{\text{г}}$  – суммарная площадь границ с энергией  $\gamma_{\text{г}}$  в единице объема. Использование данных литературы и электронной микроскопии позволяет оценить  $P_{\text{с}}$  и вклад каждой составляющей (4.3). Для частичных дислокаций Шокли с  $\vec{b} = (a_0/6)\langle 112 \rangle$  при  $\Delta n_{\text{д}} = 10^{15} \text{ м}^{-2}$  и  $G = 28 \text{ ГПа}$  [182]  $P_{\text{д}} = 8 \cdot 10^5 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Для пленки толщиной пленки  $d = 5 \text{ нм}$  и  $\Delta\gamma_{\text{п}} = 0,145 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  [3]  $P_{\text{п}} = 5,8 \cdot 10^7 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Полагая  $\gamma_{\text{г}} = 0,055 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$  [179] и  $S_{\text{г}} = 2 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$ , получим оценочное значение  $P_{\text{г}} = 1,1 \cdot 10^7 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Суммарная движущая сила  $P_{\text{с}} = 7 \cdot 10^7 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . В выражении (4.3) не учтена сила торможения, связанная с наличием канавок термического травления, поскольку в тонких пленках ( $d \leq 6 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ ), согласно [165], они практически не развиваются. Полученные данные сведены в табл. 4.2. Они показывают, что  $P_{\text{г}}$  и  $P_{\text{п}}$  вносят вклад одного порядка. При малых  $d$  основная роль в переориентации  $(001) \rightarrow (111)$  принадлежит изменению поверхностной энергии, поскольку  $P_{\text{п}} \sim 1/d$ . Зная движущую силу  $P_{\text{с}}$ , оценим подвижность  $M$  фронта рекристаллизации по скорости его миграции  $V_{\text{М}}$ :

$$V_{\text{М}} = M \cdot P_{\text{с}}. \quad (4.4)$$

При  $V_{\text{М}} = 10^{-7} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $T_0 = 470 \text{ К}$ ), согласно (4.4), подвижность  $M = 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Теоретическая зависимость  $M = M(T)$  определяется соотношением [183]:

$$M = \frac{D_0}{NkT} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.5)$$

где  $E_a$  и  $D_0$  – соответственно энергия активации и предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, а  $N$  – число атомов, приходящихся на единичную площадь поверхности фронта рекристаллизации. Полагая, что эта поверхность совпадает с плоскостью  $\{111\}$  матрицы, для которой  $N = 4a_0^{-2}/\sqrt{3} = 1,4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ , и используя разумные значения для  $D_0 = 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $E_a = 84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [183], согласно (4.5), получаем, что  $M = 5,1 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Полученное значение удовлетворительно согласуется с данными эксперимента ( $M = 1,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

Таблица 4.2 – Значения движущих сил переориентации при рекристаллизации пленок золота

№ п/п	Процесс	$P_i$ (Н·м <sup>-2</sup> )	$P_i$ (Н·м <sup>-2</sup> ) [183]
1	Понижение плотности дислокаций, $P_D$	$8 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
2	Понижение площади границ, $P_\Gamma$	$1,1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
3	Уменьшение энергии поверхности, $P_\Pi$	$5,8 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^6$
4	Суммарное значение, $P_C$	$6,98 \cdot 10^7$	$3,61 \cdot 10^7$

Структурные изменения, аналогичные приведенным выше, наблюдали и ранее при отжиге пленок, осажденных методами непрерывного термического и электронно-лучевого испарения [184, 185]. Формирование 90 (30)-градусных и 180 (60)-градусных границ наклона между зернами ориентации (111) при рекристаллизации золота описано в работах В.М. Иевлева с сотрудниками [186, 187]. Явление переориентации (001) → (111) Au установлено в экспериментах Квинтаны и Саседона при отжиге пленок на подложке (001) NaCl [185]. Они предполагали, что переориентация стимулирована как внутренними напряжениями  $\sigma_0$ , обусловленными микроструктурой и условиями роста пленки, так и напряжениями  $\sigma_T$ , связанными с различными коэффициентами термического расширения пленки и подложки. Происходит переориентация путем разрастания и поворота двойников в положения, когда их плоскость (111) становится параллельной подложке (механизм 1). Альтернативный механизм переориентации предложен Холмянским [3] (механизм 2). Он заключается в перестройке плотноупакованных плоскостей в мостиках между островками металла. Перестройка обусловлена растягивающими напряжениями  $\sigma_a$  в результате диффузионной автокоалесценции островков на подложке.

Отжиг пленок в свободном состоянии также сопровождается переориентацией (001) → (111) Au. Однако в этом случае роль  $\sigma_T$  и  $\sigma_a$  сведена к нулю, а  $\sigma_0$  пренебрежимо мало, если температура осаждения пленки не превышает 350 К [185]. Это позволяет не учитывать движущую силу переориентации, связанную с растягивающими напряжениями. Двухпозицион-

ное зарождение новых зерен на микродвойниках (рис. 4.8, *a*) и ориентация изгибных контуров экстинкции параллельно оси поворота  $[\bar{1}10]$  Au (рис. 4.8, *z*) свидетельствуют в пользу механизма переориентации 1.

Специфика импульсного лазерного осаждения проявляется в раннем наступлении стадии сплошности (малые  $d_3$ ), что обуславливает высокое значение движущей силы  $P_{\Pi}$ , связанной с поверхностью. В табл. 4.2 представлены наши данные ( $d_3 \sim 5$  нм) [177] и данные [183] ( $d_3 \sim 50$  нм): увеличение  $P_{\Pi}$  на порядок связано с таким же уменьшением  $d$ .

Отметим различие в поведении пленок при длительном естественном старении на воздухе при комнатной температуре и при отжиге. Развитие пористости происходит в обоих случаях, однако переориентация – только во втором. Это объясняется малой подвижностью фронта рекристаллизации при низкой температуре. Согласно (4.5), понижение температуры отжига до комнатной уменьшает подвижность ( $M_{470\text{K}}/M_{293\text{K}} \approx 3 \cdot 10^5$ ) и делает переориентацию невозможной.

### 4.3. Фазообразование в лазерных конденсатах Al – Au

Одной из наиболее интересных комбинаций, приведенной в табл. 4.1, является система Al – Au. Практическая важность исследований межфазного взаимодействия в пленках Al – Au связана с их использованием в технологии изготовления интегральных схем [188]. В настоящее время детально изучено образование интерметаллических соединений при нагреве пленок, полученных традиционным методом термического испарения (ТИ) металла в вакууме [189–193]. В системе Al – Au существует пять стабильных интерметаллидов:  $\text{AuAl}_2$ ,  $\text{AuAl}$ ,  $\text{Au}_2\text{Al}$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_2$  и  $\text{Au}_4\text{Al}$  [182, 194]. Данные об их структуре сведены в табл. 4.3.

Образование четырех соединений (исключая  $\text{AuAl}$ ) наблюдали в тонкопленочных системах при отжиге [193]. Соединение  $\text{AuAl}$  было зарегистрировано в двухслойных пленках с частичным перекрытием слоев Al и Au после естественного старения на воздухе в течение нескольких дней [195]. Заметное реакционное взаимодействие между слоями Au и Al начинается при температурах отжига  $T_0 \geq 373$  К с образования слоя  $\text{Au}_2\text{Al}$  через промежуточную фазу  $\text{Au}_5\text{Al}_2$ . Превращения при дальнейшем отжиге зависят



от соотношения толщин алюминия  $d_{\text{Al}}$  и золота  $d_{\text{Au}}$ . При  $d_{\text{Au}} > d_{\text{Al}}$  с ростом температуры и времени отжига последовательно образуются  $\text{Au}_2\text{Al}$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_2$  и  $\text{Au}_4\text{Al}$ . При  $d_{\text{Au}} < d_{\text{Al}}$  происходит конверсия  $\text{Au}_2\text{Al}$  в  $\text{AuAl}_2$  (при  $T_0 \approx 503$  К) [192].

Таблица 4.3 – Структура интерметаллических фаз в системе Al – Au

№ п/п	Фаза	Тип решетки	Параметры (нм)	Ист.
1	$\text{Au}_4\text{Al}$	Простая кубич. ( $T < 673$ К) ОЦК ( $T > 773$ К)	$a_0 = 0,690$ $a_0 = 0,323$	[194]
2	$\text{Au}_5\text{Al}_2$	Ромбоэдрическая	$a_0 = 1,468$ ; $\alpha = 30,5^\circ$	[190]
3	$\text{Au}_2\text{Al}$	Орторомбическая ( $T = 823$ К) Тетрагональная ( $T > 843$ К)	$a_0 = 0,336$ ; $b_0 = 0,884$ ; $c_0 = 0,321$ $a_0 = 0,335$ ; $c_0 = 0,889$	[190]
4	$\text{AuAl}$	Моноклинная	$a_0 = 0,640$ ; $b_0 = 0,333$ ; $c_0 = 0,633$ ; $\beta = 92,99^\circ$	[190]
5	$\text{AuAl}_2$	Кубическая	$a_0 = 0,599$	JCPDS 17-1377

Одним из новых эффективных способов нанесения пленок является лазерное испарение (ЛИ) вещества в вакууме. Анализ литературных данных показывает, что вплоть до настоящего времени изучение фазовых превращений в пленках Al – Au, полученных с использованием лазерного импульсного испарения, не проводилось. Предмет данного подраздела – исследование структуры и фазового состава пленок системы Al – Au, полученных с использованием метода ЛИ, а также установление условий, способствующих как ускорению, так и торможению реакционного взаимодействия на границе раздела фаз.

Использовали осаждение металлов из лазерной эрозионной плазмы (ЛЭП), а также традиционное термическое испарение из резистивного на-

гревателя в безмасляном вакууме ( $\sim 10^{-5}$  Па). Плотность мощности излучения  $q$  в плоскости мишени варьировали в интервале  $10^9 - 3 \cdot 10^9$  Вт·см $^{-2}$ . Плотность потока ионов  $J^+$  в пароплазменном факеле и толщины слоев  $d$  в процессе осаждения контролировали двойным электрическим зондом и кварцевым измерителем толщины соответственно. Величина  $J^+$  составляла  $10^{13} - 10^{14}$  см $^{-2}$ с $^{-1}$ ;  $d_{Au} = 7 - 8$  нм,  $d_{Al} = 20 - 40$  нм. Подложками служили сколы (001) KCl, слюда, стекло и пленки аморфного углерода. Отделенные от подложки пленки помещали на предметные сетки из Cu или Pt для проведения электронно-микроскопических исследований. Отжиг осуществляли радиационным нагревом в вакууме. Pt-сетку с исследуемой пленкой и термопарой помещали на заданном расстоянии от ленты вольфрама, раскаляемой электрическим током.

При бинарном лазерно-термическом соосаждении алюминия в плазме золота, а также при термическом испарении алюминия на пленку Au, предварительно осажденного из лазерной плазмы, образуется интерметаллическое соединение  $Au_2Al$ . Реакция протекает при комнатной температуре непосредственно в ходе конденсации Al. На монокристаллических пленках золота образование интерметаллида в ходе твердофазной реакции Al и Au происходило эпитаксиально: на (001) KCl наблюдали двухпозиционный рост  $Au_2Al$  с ориентационными соотношениями:

$$(100) [010] (Au_2Al)_1 // (001) [110] Au \quad (4.6, a)$$

$$(100) [010] (Au_2Al)_2 // (001) [\bar{1}10] Au \quad (4.6, б)$$

Электронно-микроскопические изображения и электронограммы пленок золота, осажденных из лазерной эрозионной плазмы, а также пленок, полученных последовательным осаждением Au (из ЛЭП) и Al (ТИ) на (001) KCl при температуре подложки  $T_{\Pi} = 293$  К, показаны на рис. 4.9 и 4.10. Фазовый анализ, проведенный электронографическим методом, (табл. 4.4) показал, что в последнем случае имела место четырехфазная система: непосредственно к подложке KCl прилегает слой (001) Au, далее следует прослойка  $Au_2Al$ , слой (001) Al и поликристаллический оксид алюминия  $\alpha - Al_2O_3$ .

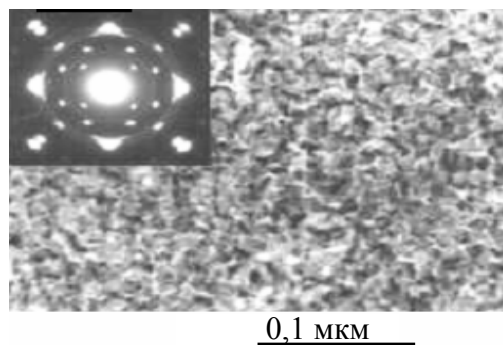


Рис. 4.9. Образование интерметаллида  $\text{Au}_2\text{Al}$  после термического осаждения Al на (001) поверхность пленки Au ( $d_{\text{Au}} = 7\text{ нм}$ ,  $d_{\text{Al}} = 20\text{ нм}$ )

Таблица 4.4 – Фазовый состав пленок, полученных конденсацией Al и Au на (001) KCl при комнатной температуре

№ п/п	Наблюдаемое $d$ (нм)	Индексы Миллера ( $hkl$ )	Фаза	$d$ (нм) для $\text{Au}_2\text{Al}$ [190]
1	0,443	(020)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,442
2	0,346	(101)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—
3	0,305	(011)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,303
4	0,236	(10 $\bar{1}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—
5	0,222	(040)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,222
6	0,215	(031)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,218
7	0,208	(102)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—
8	0,203	(200)	Au; Al	—
9	0,181	(202)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—
10	0,163	(002)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,162
11	0,147	(060)	$\text{Au}_2\text{Al}$	0,147
12	0,144	(220)	Au; Al	—

Усиленное окисление Al в контакте с Au отмечали в [195]. Наличие фазы Au в пленках подтверждается также характерными тлями на электронограммах, которые вызваны двойниковыми прослойками и дефектами

упаковки, залегающими по  $\{111\}$  Au. Пленки имеют мелкоблочную структуру. Характерный размер блоков  $\text{Au}_2\text{Al}$  в плоскости подложки составляют 10 – 15 нм. Наличие указанных фаз в образцах и отсутствие интерметаллидов других составов было подтверждено также исследованиями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [196].

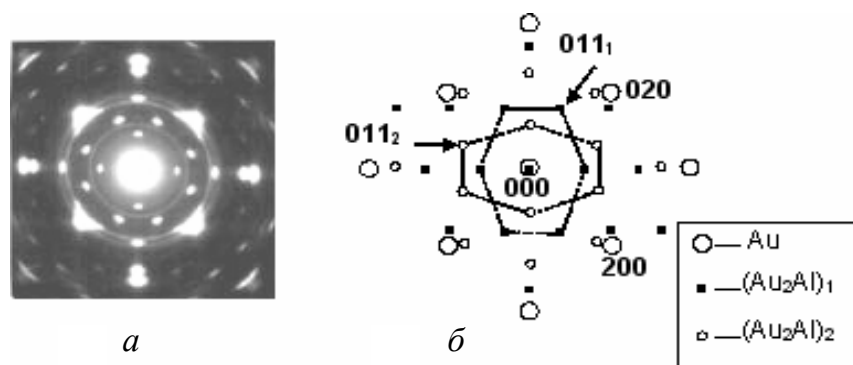


Рис. 4.10. Двухпозиционный рост  $\text{Au}_2\text{Al}$  на поверхности золота в ориентации (001): *а* – электронограмма; *б* – ее схематическое изображение

Длительное естественное старение образцов на воздухе (1 год) не приводило к заметному изменению структуры и фазового состава. Таким образом, реакционное взаимодействие Al и Au при комнатной температуре происходит лишь в процессе конденсации алюминия, что позволяет отнести его к разделу конденсационно стимулированных эффектов [197]. Во время конденсации Al поверхность роста пленки является эффективным источником вакансий. Это облегчает диффузию золота в алюминий [188, 193] по вакансионному механизму. После завершения испарения Al поток вакансий, обусловленный конденсацией, отсутствует, и интерметаллид не образуется. Таким образом, в данном случае можно говорить об эффекте конденсационно стимулированной реакционной диффузии золота в алюминий. Конверсия  $\text{Au}_2\text{Al}$  в  $\text{AuAl}_2$  при наличии в пленках непрореагировавшего Al происходит при отжиге выше 463 К. Образовывалась поликристаллическая пленка со средним размером зерен  $\text{AuAl}_2$  (в плоскости образца)  $\sim 0,2$  мкм (рис. 4.11). Результаты расшифровки таких электронограмм сведены в табл. 4.5.

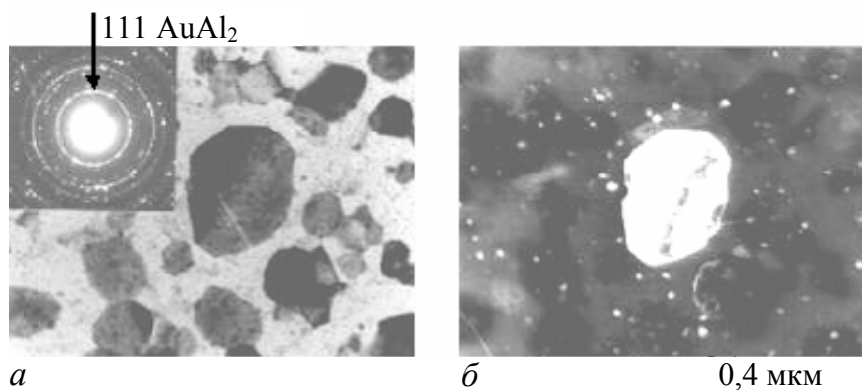


Рис. 4.11. Структурные и фазовые изменения в пленках после отжига (473 К, 30 сек): *а* – светлпольное изображение; *б* – изображение в свете рефлекса (111) AuAl<sub>2</sub>. Исходная структура Au<sub>2</sub>Al показана на рис. 4.9 и 4.10

Таблица 4.5 – Состав пленок Al – Au после радиационного отжига

№ п/п	Наблюдаемое <i>d</i> (нм)	Индексы Миллера ( <i>hkl</i> )	Фаза	<i>d</i> (нм) для AuAl <sub>2</sub> (JCPDS 17-877)
1	0,347	(101) (111)	$\alpha$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AuAl <sub>2</sub>	– 0,346
2	0,301	(200)	AuAl <sub>2</sub>	0,2999
3	0,234	(111) (10 $\bar{1}$ )	Al $\alpha$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– –
4	0,211	(220)	AuAl <sub>2</sub>	0,2120
5	0,202	(200)	Al	–
6	0,182		AuAl <sub>2</sub>	0,1808
7	0,173	(222)	AuAl <sub>2</sub>	0,1731
8	0,150	(400)	AuAl <sub>2</sub>	0,1499
9	0,143	(220)	Al	-
10	0,138	(331)	AuAl <sub>2</sub>	0,1376
11	0,135	(420)	AuAl <sub>2</sub>	0,1342
12	0,123	(422)	AuAl <sub>2</sub>	0,1224
13	0,116	(511); (333)	AuAl <sub>2</sub>	0,1154

Осаждение золота из ЛЭП на нагретые выше 453 К подложки (001) KCl и последующая термическая конденсация алюминия приводила к образованию текстурированных пленок (рис. 4.12). Зерна  $\text{Au}_2\text{Al}$  имели вытянутую форму, (0,1 – 0,3 мкм); ось аксиальной текстуры по [100]. Формирование разориентированной микроструктуры при осаждении пленок на нагретую подложку связано с изменением морфологии роста золота на стадии образования сплошности. Вследствие повышения диффузионной подвижности островков механизм коагуляции сменяется коалесценцией, вследствие чего значительно понижается плотность микродвойников и дефектов упаковки. (рис. 2.14, б). Как будет показано ниже, эти дефекты в значительной степени определяют двухпозиционное ориентированное нарастание интерметаллида  $\text{Au}_2\text{Al}$ .

При лазерном испарении алюминия на золото фазообразования не происходило (рис. 4.13). Причиной этому явилось повышенное (по сравнению с термическим испарением) окисление Al при лазерном испарении. На границе раздела Al – Au образовывался аморфизированный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , играющий роль диффузионного барьера между золотом и алюминием. Реактивная диффузия при этом отсутствовала. В случае лазерного напыления Au на пленку Al, осажденную посредством ТИ в вакууме, на подложках при комнатной температуре образовалась фаза  $\text{Au}_2\text{Al}$  с поликристаллической структурой.

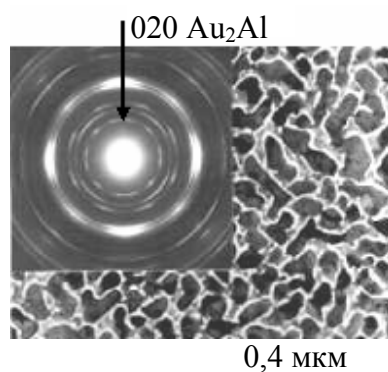


Рис. 4.12. Образование поликристаллической пленки  $\text{Au}_2\text{Al}$  с аксиальной текстурой по [100] при температуре подложки 453 К

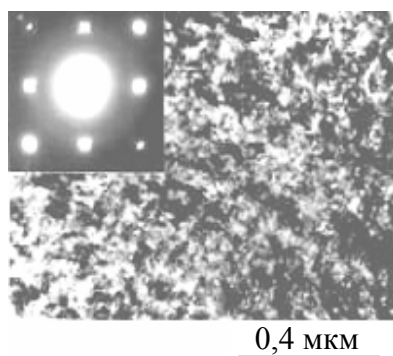


Рис. 4.13. Последовательное осаждение золота и алюминия из лазерной эрозионной плазмы на (001) KCl (293 K).  $d_{Au} = 7$  нм;  $d_{Al} = 9$  нм

Специфика способа ЛИ обуславливает следующие особенности фазообразования в пленках Al – Au. Образование  $Au_2Al$  начинается при конденсации золота из ЛЭП на пленку Al при комнатной температуре. В то же время при ТИ золота на Al без существенной термической активизации реакция не происходит вследствие малой диффузионной подвижности атомов и окисления поверхности алюминия [191, 198]. Протекание реакции при осаждении золота из ЛЭП связано с наличием в пароплазменном факеле Au высокоэнергетичных ионов [45], что способствует очистке поверхности Al от окислов, а также протеканию радиационно ускоренной диффузии [21] золота в алюминий. На рис. 4.14. последовательно показано изменение картин микродифракции пленок Au и Al с увеличением толщины подслоя алюминия на (001) KCl (образец с ограниченной областью перекрытия слоев Al и Au).

Непосредственно на (001) KCl образуется эпитаксиальная пленка золота (рис. 4.14, а). В некоторой области толщин алюминия, меньших критической  $d_{Al}^*$ , реакция фазообразования еще не происходит (рис. 4.14, б). При  $d_{Al} > d_{Al}^*$  образуется поликристаллический слой  $Au_2Al$  (рис. 4.14, в). По данным этого эксперимента  $d_{Al}^*$  порядка 10 нм. Образование  $Au_2Al$  связано с очисткой поверхности Al от окислов и радиационно ускоренной диффузией атомов Au и Al на границе раздела фаз.

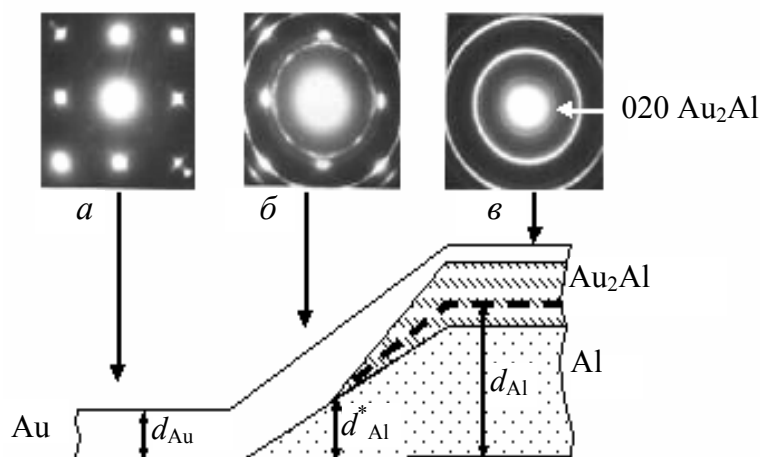


Рис. 4.14. Последовательные изменения структуры пленки, имеющей ограниченную область перекрытия Au – Al, с увеличением толщины подслоя Al: *а* – картина микродифракции (001) Au,  $d_{Al} = 0$ ; *б* – двухслойная пленка Au / Al; *в* – образование поликристаллической фазы  $Au_2Al$ . Снизу приведена схема строения образца.  $d^*_{Al} = 10\text{нм}$

Для объяснения образования и низкотемпературной эпитаксии  $Au_2Al$  (минуя стадию  $Au_5Al_2$ ) при ТИ алюминия на золото, следует отметить особенности структуры поверхности пленок Au, осажденных из ЛЭП [24]. Во-первых, поверхностный слой деформирован сжатием на величину  $\sim 0,3\%$ . Различие температурных коэффициентов линейного расширения объема  $\alpha^{(V)}$  и поверхности  $\alpha^{(S)}$  ( $\alpha^{(V)} < \alpha^{(S)}$ ) создает сдвиговые деформации. Они частично релаксируют за счет образования поверхностных островков и ступеней моноатомной высоты, а также за счет повышенной концентрации вакансий в поверхностном слое. Во-вторых, присутствуют многочисленные ступени (высотой  $d = 1/3$  или  $2/3 a_0$ ; где  $a_0$  – параметр решетки Au), связанные с дефектами упаковки и микродвойниками, концентрация которых достигает  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Релаксация избыточной энергии (001) поверхности Au осуществляется за счет образования  $Au_2Al$ . Этому обстоятельству способствует также кристаллогеометрический фактор и наличие граничных углов, связанных с выходом ДУ на поверхность пленки золота. Согласно [190],  $Au_2Al$  имеет структуру, близкую к  $Au_2Mn$ . Элементарная ячейка  $Au_2Al$ , построенная на основе структуры  $Au_2Mn$  [199], а также модель жестких сфер сопряжения  $Au_2Al$  с атомами золота на поверхности (001) Au показана на рис. 4.15. Параметр размерного несоответствия периодов ре-



шетки пленки ( $\text{Au}_2\text{Al}$ ) и подложки ( $\text{Au}$ ) в направлении  $[\bar{1}10]$   $\text{Au}$  составляет 2,2 %, а в перпендикулярном направлении  $[110]$   $\text{Au}$  – 11,3 %. Это обуславливает тенденцию к ориентациям, задаваемым соотношениями (4.6, *a* и 4.6, *б*). Наличие граничных углов на поверхности  $\text{Au}$ , связанных со ступенями на ДУ, (рис. 4.15, *б*), также способствует этой ориентации.

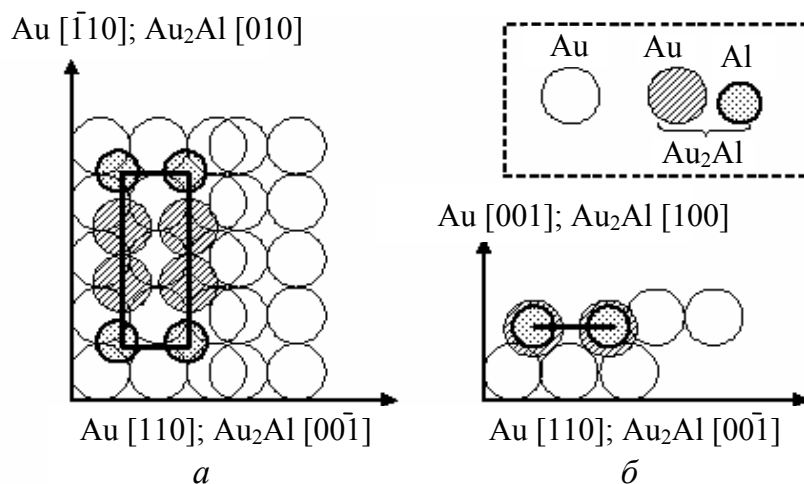


Рис. 4.15. Модель жестких сфер сопряжения  $\text{Au}_2\text{Al}$  с поверхностью (001)  $\text{Au}$  вблизи ступени, образованной дефектом упаковки в  $\text{Au}$  ( $\vec{R} = (a_0/3)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ): *a* – проекция вдоль  $[001]$   $\text{Au}$ ; *б* – проекция вдоль  $[\bar{1}10]$   $\text{Au}$ . Центры темных сфер  $\text{Au}$  и  $\text{Al}$  сдвинуты относительно плоскости чертежа на  $\pm(a_0/\sqrt{2})[\bar{1}10]$

На рис. 4.16 приведено ЭМ изображение двухслойной пленки, полученной последовательным термическим испарением золота и алюминия в вакууме. Начало реакции образования интерметаллида задавали медленным локальным прогревом электронным лучом. Сопоставление электронно-микроскопических изображений одного и того же участка пленки, полученного в свете рефлексов (000) и (020)  $\text{Au}_2\text{Al}$ , свидетельствует о преимущественном образовании  $\text{Au}_2\text{Al}$  вблизи выходов двойников и дефектов упаковки на поверхность  $\text{Au}$ . Такое влияние граничных углов можно рассматривать как один из вариантов графоэпитаксии – графоэпитаксии на атомарном уровне [200].

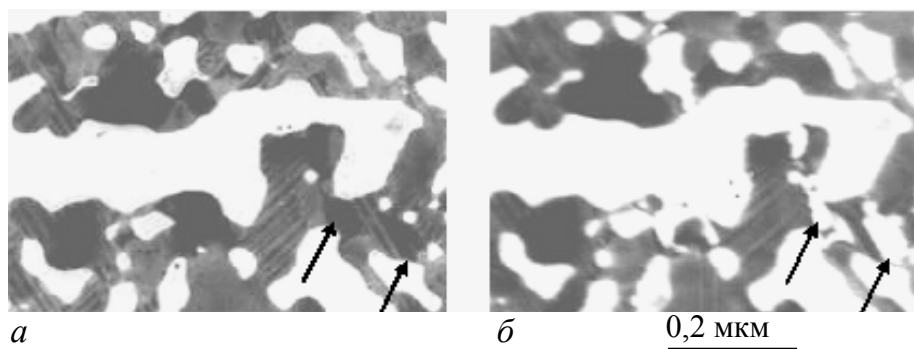


Рис. 4.16. Светопольное (а) и темнопольное в свете отражения (020)  $\text{Au}_2\text{Al}$  (б) изображения двухслойной пленки  $\text{Al}/\text{Au}$ . Зарегистрирована начальная стадия образования  $\text{Au}_2\text{Al}$ , происходящая преимущественно вблизи двойников и дефектов упаковки золота (отмечено стрелками) [200]

#### 4.4. Ориентированная кристаллизация и дифракционные эффекты в системе $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (аморфный) – (100) $\text{Au}$

Другим применением метода лазерно-термического соосаждения может служить получение пленочных гетеропар полупроводник-металл. В качестве такого примера выбрана система аморфный сульфид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – эпитаксиальная монокристаллическая пленка  $\text{Au}$  ориентации (001). Выбор элементов, составляющих гетеропару, обусловлен следующими причинами. Во-первых, граница раздела металл-полупроводник часто применяется в качестве омического контакта к отдельным легированным областям в полупроводниковых приборах [201]. Метод ЛТС позволяет получать чистые границы раздела полупроводника с монокристаллической пленкой металла без дополнительного термического нагрева подложки, что исключает диффузионное размытие границ. Многочисленные ступени, связанные с выходами ДУ и МД на поверхность (001) $\text{Au}$ , служат активными центрами для протекания на поверхности различных реакций, например, ориентированной кристаллизации аморфного слоя. Именно по этой причине вторым компонентом гетеропары выбран полуторный сульфид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , который при комнатной температуре подложки из паровой фазы осаждается в аморфном состоянии. Некристаллические конденсаты  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  обладают фотовольтаической памятью, генерируют высокую фото-ЭДС (до  $10^3$  В) и используются в практике создания

мишеней видиконов, оптических фильтров и в качестве регистрирующих сред в электрофотографии [202].

В системе сурьма – сера имеется единственное соединение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , плавящееся с открытым максимумом при температуре 872,5 К. Оно имеет орторомбическую решетку (пространственная группа  $\text{Pbnm}$ ) с периодами  $a = 1,123$ ;  $b = 1,131$  и  $c = 0,384$  нм [203, 204, 205]. Число формульных единиц в ячейке равно четырем. Как при термическом, так и при лазерном испарении  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [203] при  $T_{\text{п}} \leq 373$  К на подложках осаждается аморфная пленка. Термический или радиационный отжиг электронным лучом инициирует ее кристаллизацию, которая в случае свободных пленок или пленок на аморфной углеродной подложке изучена в настоящее время достаточно полно [206–208]. В области прогрева аморфной пленки образуется один или несколько монокристаллических зародышей, которые по мере роста приобретают блочную структуру и превращаются в сферолит. Использование метода прямого разрешения кристаллической решетки, впервые примененного к  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в [208, 209], показало, что большая часть границ ленточных блоков – это границы наклона, образованные парами частичных дислокаций с вектором Бюргерса  $\vec{b} = (1/2) [010]$ , связанными дефектами упаковки с вектором сдвига  $\vec{R} = (1/2) [010]$ . Присутствуют также и границы кручения, образованные винтовыми дислокациями. Известно, что при вакуумном испарении  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  конденсат обогащается сурьмой [210]. При кристаллизации свободных пленок в пограничных областях ленточных блоков примеси Sb располагаются либо в виде изолированных частиц на поверхности пленки, либо в виде диффузных зон (рис. 4.17).

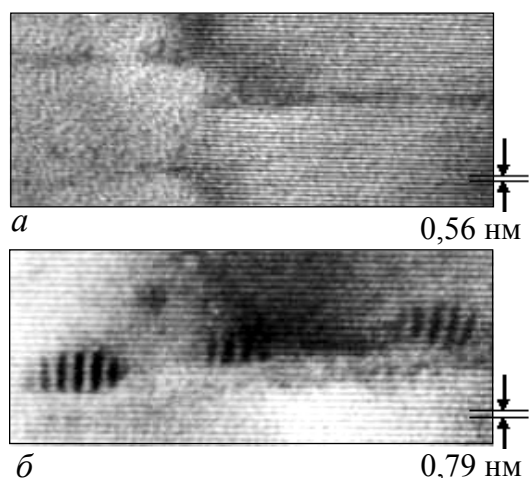


Рис. 4.17. Расположение примесных выделений Sb в закристаллизованной пленке  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : *a* – строчечные ответвления вблизи малоугловой границы кручения; *б* – сегрегации примесей в виде островков по границам ленточных блоков. Разрешены плоскости (020) и (110)

Так, с малоугловыми границами кручения связаны строчечные ответвления примесей, дающие чисто абсорбционный контраст, накладывающийся на изображение недеформированных кристаллических плоскостей (рис. 4.17, *а*). Естественно, что при наличии ориентирующей подложки должны измениться как сам характер кристаллизации, так и распределение примесей в закристаллизованном объеме. Особый интерес должны представлять процессы, развивающиеся на межфазной границе при кристаллизации соединений, имеющих отклонение от стехиометрического состава. Именно этот случай имеет место при вакуумной конденсации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : слой, прилегающий к подложке, обогащается сурьмой на 4,3 % по сравнению со стехиометрическим составом [210]. Композиция  $\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{Au}$  может быть отнесена к системам с сильным межфазным взаимодействием. Для его сохранения необходимо иметь чистую границу  $\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{Au}$ , что требует последовательного осаждения слоев без разрыва во времени. Только в этом случае на межфазной поверхности не будут присутствовать адсорбированные слои газов остаточной атмосферы испарительной камеры. Следует отметить, что в случае термического испарения  $\text{Au}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  это условие выполнить невозможно, так как аморфное состояние  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сохраняется при температуре ниже 373 К, а для получения совершенных монокристаллических пленок золота на ЦГК требуется температура подложки выше 470 К. В случае же лазерного или лазерно-термического моновариантного соосаждения эпитаксиальная пленка золота на (001) KCl формируется уже при комнатной температуре [24].

Мишени  $\text{Au}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  последовательно, без разрыва во времени распыляли лучом лазера в режиме модулированной добротности с частотой следования импульсов  $25 \text{ с}^{-1}$ . Аналогичный эффект давал и метод бинарного лазерно-термического соосаждения, когда термическое испарение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  проводили в плазме золота на сплошной подложке (001)Au. Испарение проводили в вакуумной камере с безмасляными средствами откачки при давлении остаточных газов  $\sim 10^{-5} \text{ Па}$ ; температура подложки KCl  $T_{\text{П}} = 296 \text{ К}$ . Характерные толщины  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Au}$  составляли 20–30 нм и 4–5 нм соответственно. Двухслойные пленки отделяли от KCl в дистиллированной воде и вылавливали на предметные сеточки. Исследования фазовых и структурных превращений проводили непосредственно в колонне микроскопа при

прогреве пленок электронным лучом или с использованием приставки для термического нагрева.

В исходном состоянии пленки состоят из двух сплошных слоев: аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и монокристаллического Au. На электронограммах присутствует гало аморфной фазы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и точечные рефлексы золота ориентации (001) (рис. 4.18, *а*). Наличие тяжей свидетельствует о присутствии микродвойников и дефектов упаковки в пленке золота. В процессе термического нагрева образца в колонне микроскопа (использовали специальную приставку для нагрева) происходили следующие изменения дифракционной картины.

1. При  $T \geq 373$  К появляются точечные рефлексы в позициях, соответствующих отражениям типа (011)Au, которые запрещены структурным фактором  $F_{hkl}$  для ГЦК-кристаллов (рис. 4.18 б).

2. При  $T \approx 473$  К на стадии, предшествующей кристаллизации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , происходит образование рефлексов от неориентированных выделений сурьмы.

3. При  $T \geq 483$  К начинается процесс ориентированной кристаллизации аморфного слоя: появляются отражения от эпитаксиальных кристаллов  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (рис. 4.18, *в*). Все рефлексы на данной электронограмме обусловлены дифракцией на кристаллических решетках Au,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и Sb. Соответствующая электронно-микроскопическая фотография приведена на рис. 4.19, б.

Дальнейшее повышение температуры приводит к диффузионному распаду сплошности пленки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с образованием разобщенных островков на поверхности золота (рис. 4.19, *в*). Каждой из стадий изменения дифракционной картины (рис. 4.18 *а–в*) можно дать следующее объяснение. Стадия 1 – появление рефлексов разной четности. В подразд. 3.1.2 показано, что на электронограммах от тонких ( $\sim 4$  нм) монокристалльных пленок Au, полученных лазерным испарением, присутствуют рефлексы разной четности вследствие неполной застройки ГКЦ решетки на поверхности пленки [24]. Отсутствие подобных рефлексов на рис. 4.18, *а* объясняется маскирующим действием аморфного слоя  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

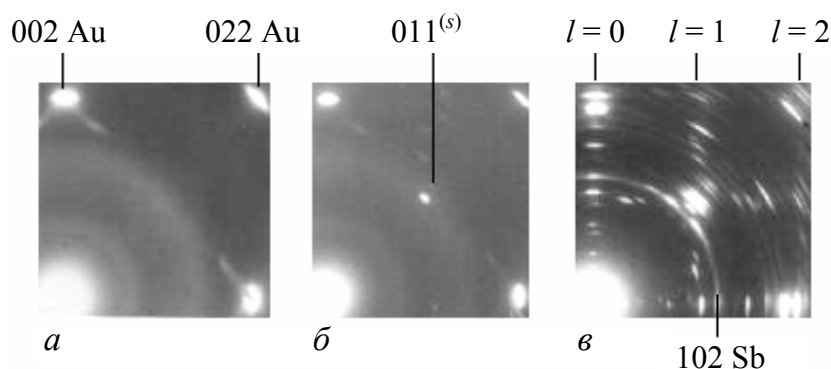


Рис. 4.18. Изменения дифракционной картины двухслойной пленки аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  / (100)Au при термическом нагреве в колонне электронного микроскопа: *a* – исходное состояние. Ось зоны [100] Au; *б* – появление рефлексов разной четности типа (011) при  $T \geq 373$  К; *в* – формирование двухпозиционной аксиальной текстуры  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  при  $T \geq 483$  К

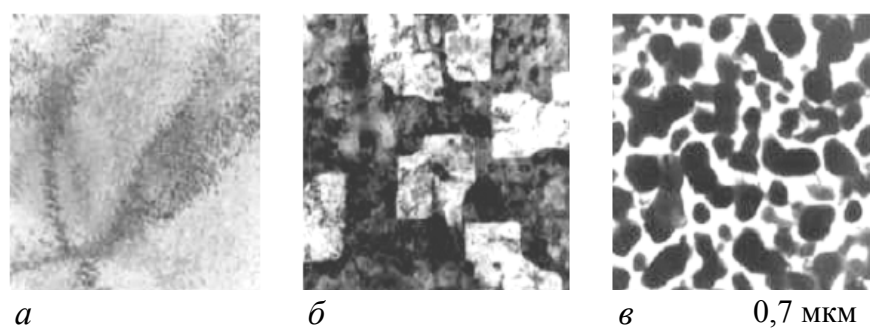


Рис. 4.19. Электронные микрофотографии тонкопленочной композиции аморфный  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  / (100)Au: *a* – исходное состояние, *б* – кристаллизация  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на золоте при прогреве электронным пучком, *в* – диффузионный распад пленки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Действительно, на электронограмме, снятой с участка той же пленки Au, не покрытого аморфным слоем, отчетливо наблюдали рефлексы разной четности (011), (031) и др. С увеличением температуры этот эффект ослабевает за счет увеличения «прозрачности» аморфного слоя. С другой стороны, также известно и то, что вакуумные конденсаты  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  обогащены сверхстехиометрической сурьмой, содержание которой увеличивается в слое, примыкающем к подложке [200]. Поэтому возникновение запрещенных рефлексов разной четности типа (011), (031) Au при  $T \geq 373$  К (рис. 4.18, *б*) может свидетельствовать также и о формировании поверхностной структуры Au (100)  $C 2 \times 2$ -Sb [163] за счет адсорбции сурьмы на поверх-

ности золота из примыкающего к нему аморфного слоя (рис. 4.20). Естественно, что в двухслойной пленке  $\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{Au}$  действуют одновременно оба эти фактора. Полученную ранее формулу (3.5) для кристалла золота, содержащего  $P$  монослоев Au в направлении  $[100]$  (выбор направления  $[100]$  вместо  $[001]$  обусловлен большим удобством анализа ориентационных соотношений, который приведен ниже), можно обобщить на случай наличия поверхностной сверхструктуры, показанной на рис. 4.20 [163].

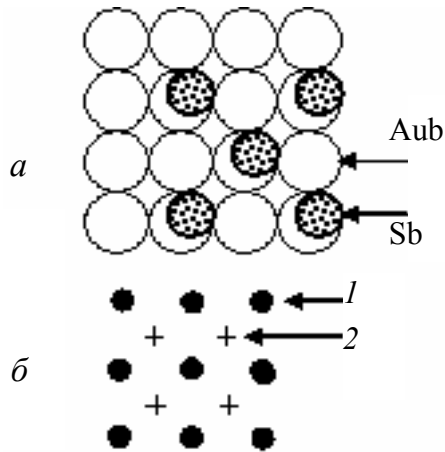


Рис. 4.20. *a* – структура  $\text{Au}(100) C 2 \times 2\text{-Sb}$ , формирующаяся на поверхности золота при выделении избыточной сурьмы в аморфном слое  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *б* – дифракционная картина, соответствующая этой структуре. 1 – рефлексы Au. 2 – дополнительные рефлексы

Амплитуду  $F_{0kl}^{(P)}$ , соответствующую дифракции на кристалле Au с поверхностной сверхструктурой  $\text{Au}(100) C 2 \times 2\text{-Sb}$  и содержащем  $p$  монослоев Au в направлении  $[100]$  и  $N_1$  и  $N_2$  ячеек в направлениях  $[010]$  и  $[001]$  соответственно, можно представить в виде:

$$F_{0kl}^{(P)} = N_1 N_2 f_{\text{Sb}}(\theta) + N_1 N_2 f_{\text{Au}}(\theta) \times \\ \times \left\{ E\left(\frac{p+1}{2}\right) [1 + \cos \pi(k+l)] + E\left(\frac{p}{2}\right) [\cos(\pi k) + \cos(\pi l)] \right\} \quad (4.7)$$

В выражении (4.7)  $f_{\text{Sb}}(\theta)$  и  $f_{\text{Au}}(\theta)$  есть атомные амплитуды рассеяния на угол  $\theta$  для Sb и Au;  $E$  – функция Антье (целая часть числа). Малая толщина исследуемого объекта ( $d < \lambda/\pi$ , где  $\lambda$  есть экстинкционная длина для отражения с дифракционным вектором  $g$ ) позволяет рассеяние считать кинематическим. Первое слагаемое в (4.7) описывает дифракцию электронов на атомах Sb (в сверхрешетке), второе – на подслое Au. При четном  $p = 2n$  ( $n$  – число элементарных ячеек по  $[100]$  Au), согласно (4.7)  $F_{011}^{(p)} = N_1 \cdot N_2 \cdot f_{\text{Sb}}(\theta)$ , т. е. отражение типа (011) обусловлено дифракцией на двумерной сетке Sb поверх-

ностной сверхструктуры. При нечетном  $p = 2n + 1$ , согласно (4.7), имеем:

$$F_{011}^{(p)} = N_1 N_2 f_{\text{Sb}}(\theta) + 2 N_1 N_2 f_{\text{Au}}(\theta), \quad (4.8)$$

т. е. отражение (011) в этом случае обусловлено как дифракцией на сетке Sb, так и на одном монослое поверхности золота. Это соответствует реальной ситуации (стадия 1, рис. 4.20, б), т. к. разные участки пленки Au содержат как четное, так и нечетное число монослоев  $p$  по направлению [100] Au. В пользу последнего говорит и тот экспериментальный факт, что при нанесении сурьмы на поверхность Au отношение интенсивностей рефлексов  $J_{011}/J_{022}$  в пленках Sb(аморфн.) / (100) Au увеличивалось вдвое по сравнению с чистыми пленками (100) Au.

На стадии 2 образуются неориентированные выделения Sb (кольцо {102}Sb на рис. 4.18, в) размером 3–6 нм. Они формируются преимущественно на свободной поверхности и в объеме  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  перед началом ориентированной кристаллизации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Образование выделений и адсорбция Sb на поверхности золота свидетельствует о нестехиометричности аморфного конденсата. Состав аморфной фазы в этом случае может быть представлен в виде  $\text{Sb}_{2+X}\text{S}_{3-X}$ , где  $0,05 \geq X > 0$ . Согласно классификации реакций кристаллизации в аморфных сплавах [211], фазовый переход аморфный – кристаллический  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на (100) Au протекает в две стадии. На первой стадии происходит преимущественная кристаллизация избыточной сурьмы. При этом состав конденсата приближается к стехиометрическому. На поверхности, прилежащей к Au, образуется сверхструктура  $\text{Au}(100) \text{C}2 \times 2\text{-Sb}$ ; на свободной поверхности и в объеме аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  выделяются неориентированные островки Sb. Реакция прекращается при достижении метастабильного равновесия кристаллическая сурьма – аморфный  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . На второй стадии протекает полиморфная кристаллизация, при которой аморфная фаза переходит в кристаллическую без изменения состава.

Полиморфная кристаллизация  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на поверхности (100) Au начинается при  $T \approx 483$  К и сопровождается ориентированным ростом кристаллов из аморфной фазы (рис. 4.19, б). Следует отметить, что кристаллизация свободных пленок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  той же толщины происходила при 453 К, что свидетельствует о стабилизации аморфного состояния золотом.



Анализ электронограммы на рис. 4.18, в показывает, что кристаллы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ориентируются по двум взаимно перпендикулярным направлениям, в каждом из которых формируется аксиальная текстура с осью  $[001] \text{Sb}_2\text{S}_3 // [001]\text{Au}$  (условно текстура 1) или  $[001] \text{Sb}_2\text{S}_3 // [010]\text{Au}$  (условно текстура 2). Подобные ориентировки наблюдались и при термическом осаждении  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на  $\text{NaCl}$  при 453 К [212]. Кристаллы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  каждой из текстур имеют одно общее кристаллографическое направление  $[001]$ , но сопрягаются с подложкой различными плоскостями, принадлежащими зоне с осью  $[001]\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Поэтому на электронограмме (рис. 4.18, в) рефлекс  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с постоянным третьим индексом располагаются вдоль прямых линий. Наличие на электронограммах запрещенных отражений типа  $(010) \text{Sb}_2\text{S}_3$  (для  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  запрещены структурным фактором отражения  $(h0l)$  при  $h + l = 2n + 1$  и  $(0kl)$  при  $k = 2n + 1$ ) связано с локальными отклонениями электронного луча от  $[100]\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Согласно [213], в этом случае для кристаллов с пространственной группой  $\text{Pbnm}$  возможно появление подобных запрещенных отражений.

Экспериментально наблюдаемые ориентировки при кристаллизации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на  $(001) \text{Au}$  (электронограмма рис. 4.18, в) сведены в табл. 4.6 (для текстуры 1) и схематически изображены на рис. 4.21.

Таблица 4.6 – Ориентировки кристаллов  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , растущих в аморфной матрице на  $(100) \text{Au}$

№ п/п	Ориентация $\text{Sb}_2\text{S}_3 // \text{Au}$	$\theta$ , градусы	Особые точки, градусы
1	$[001] (100) // [001] (100)$	0	$\theta_{01}^{(\min)} = 0;$ $\theta_{02}^{(\min)} = 0$
2	$[001] (110) // [001] (010)$	45,2	$\theta_{21}^{(\min)} = 45,1;$ $\theta_{22}^{(\min)} = 45,1$
3	$[001] (120) // [001] (010)$	26,7	$\theta_{11}^{(\min)} = 26,6;$ $\theta_{31}^{(0)} = 26,3$
4	$[001] (130) // [001] (010)$	18,6	$\theta_{62}^{(\min)} = 18,5$
5	$[001] (310) // [001] (010)$	71,7	$\theta_{61}^{(\min)} = 71,6$
6	$[001] (230) // [001] (010)$	33,9	$\theta_{32}^{(\min)} = 33,8$
7	$[001] (320) // [001] (010)$	56,5	$\theta_{31}^{(\min)} = 56,4$
8	$[001] (430) // [001] (010)$	53,3	—
9	$[001] (510) // [001] (010)$	78,8	—
10	$[001] (520) // [001] (010)$	68,3	$\theta_{51}^{(\min)} = 68,3$

На этой схеме отмечены полюсы плоскостей подложки золота (ось зоны  $[100]$  Au и  $[100]$   $\text{Sb}_2\text{S}_3$  параллельны) и плоскостей  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ориентирующихся в процессе кристаллизации перпендикулярно подложке. Направление оси  $[001]$  аксиальной текстуры кристаллов  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  по  $[001]$  и  $[010]$  Au есть проявление кристаллогеометрического фактора: такая ориентация соответствует сопряжению направлений с наиболее близкими периодами решетки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и Au (0,384 и 0,407 нм соответственно).

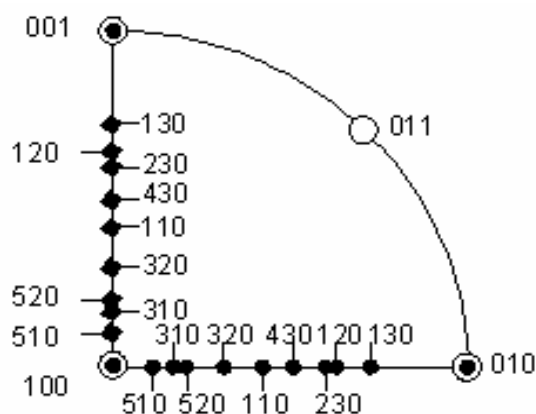


Рис. 4.21. Гномостереографическая проекция ориентировок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на подложке золота (ось зоны  $[100]$  Au).  $\circ$  – полюсы плоскостей Au;  $\bullet$  и  $\blacksquare$  – полюсы плоскостей  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ориентирующихся в процессе кристаллизации перпендикулярно подложке Au (для текстур первого и второго типа соответственно)

#### 4.5. Моделирование ориентационных соотношений

В работе рассмотрены два типа реакций: 1 – реакция кристаллизации аморфного слоя  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на монокристалльной пленке-подложке золота и 2 – реакция образования интерметаллида  $\text{Au}_2\text{Al}$  на межфазной границе эпитаксиальной пленочной композиции Al – Au. Для полноты картины формирования продуктов твердофазной реакции в гетеропарах, полученных с участием лазерного распыления, целесообразно сопоставить данные эксперимента с результатами моделирования эпитаксиальных ориентировок [214, 215].

Анализ ориентировок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на золоте при условии параллельности  $[001]$   $\text{Sb}_2\text{S}_3$ //  $[001]$  и  $[010]$  Au проводили на основе теории 0-решетки, разработанной Боллманом [216–218], поскольку она учитывает совпадение

идентичных точек кристаллического пространства (так называемый 0 – элементов) в системе пленка-подложка, которые в общем случае не совпадают с кристаллическими узлами. Ее успешное применение к решению подобных задач, а также к моделированию зернограницной структуры, продемонстрировано во многих работах, например, [3, 180, 187, 209]. Согласно данной теории, оптимальное сопряжение кристаллических решеток достигается при такой их разориентации  $\theta$ , которая соответствует особым точкам (минимумы и точки перехода через нуль) на зависимости  $\det(1 - \mathbf{A}^{-1})$  от  $\theta$ .  $\mathbf{A}$  – невырожденное линейное однородное преобразование, связывающее радиусы – векторы  $\vec{X}^{(1)}$  и  $\vec{X}^{(2)}$  узлов решеток  $L_1$  и  $L_2$  сопрягающихся кристаллов:

$$\vec{X}^{(2)} = \mathbf{A} \vec{X}^{(1)} \quad (4.9)$$

Преобразование  $\mathbf{A}$  строим с учетом ближайших соседей в решетках  $L_1$  и  $L_2$ . При построении  $\mathbf{A}$  примем следующую исходную ориентацию кристаллов Au (решетка  $L_1$ ),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (решетка  $L_2$ ) и ортогональной системы координат  $X^{(\text{орт})}$  с единичными ортами  $\vec{e}_1$ ,  $\vec{e}_2$ ,  $\vec{e}_3$  (рис. 4.22).

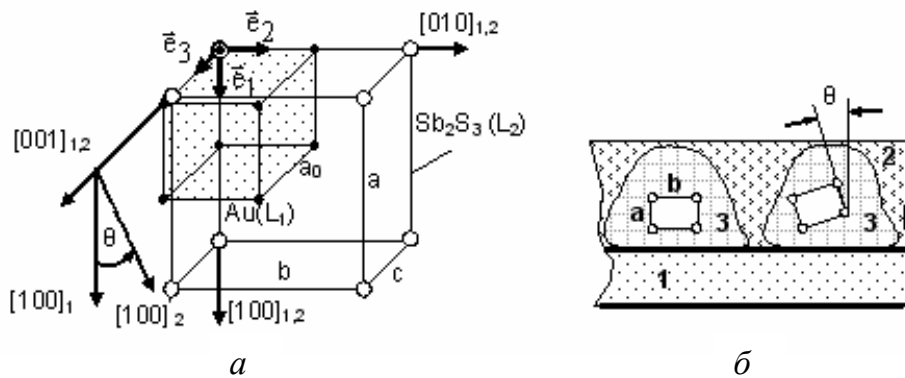


Рис. 4.22. Анализ ориентационных соотношений при кристаллизации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на  $(100)\text{Au}$ : *a* – взаимопроникающие кубическая Au (решетка  $L_1$ ) и орторомбическая  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (решетка  $L_2$ ) решетки в исходной ориентации, когда  $\theta = 0$ ; *б* – образование кристаллических зародышей  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . 1 – пленка золота; 2 – аморфный  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; 3 – кристаллические зародыши  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Направление электронного луча параллельно  $[100]$  Au,  $[100]$   $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\vec{e}_1$ ;  $[010]\text{Au} \parallel \vec{e}_2$ ;  $[001]\text{Au} \parallel \vec{e}_3$ . В исходном состоянии  $[001] \text{Sb}_2\text{S}_3 \parallel [001] \text{Au}$  для текстуры 1 и  $[001] \text{Sb}_2\text{S}_3 \parallel [010]\text{Au}$  для текстуры 2. Поворот решетки  $L_2$  на угол  $\theta$  осуществляем против часовой стрелки вокруг оси  $\vec{c}$ . Поскольку

текстуры 1 и 2 отличаются лишь поворотом на  $90^\circ$  вокруг  $[100]$  Au, ограничимся расчетом ориентаций для текстуры 1.

Решетку  $L_1$  можно задать структурной матрицей  $\mathbf{S}^{(1)}$ :

$$\vec{X}^{(1)} = \mathbf{S}^{(1)} \cdot \mathbf{X}^{(\text{opt})}. \quad (4.10)$$

Решетка  $L_2$  строится аналогично с учетом разворота на угол  $\theta$ , задаваемого матрицей  $\mathbf{R}$ :

$$\vec{X}^{(2)} = \mathbf{R} \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{X}^{(\text{opt})}. \quad (4.11)$$

В выражениях (4.10) и (4.11) матрицы  $\mathbf{S}^{(1)}$ ,  $\mathbf{S}^{(2)}$  и  $\mathbf{R}$  имеют вид:

$$\mathbf{S}^{(1)} = \begin{pmatrix} a_0 & 0 \\ 0 & a_0 \end{pmatrix}; \mathbf{S}^{(2)} = \begin{pmatrix} a & 0 \\ 0 & b \end{pmatrix}; \mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

$a_0$  – период решетки Au,  $a$  и  $b$  – периоды решетки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  по направлениям  $[100]$  и  $[010]$  соответственно. Учет ближайших соседей в решетках  $L_1$  и  $L_2$  осуществляется путем замены  $\vec{X}^{(1)}$  на  $\mathbf{U} \vec{X}^{(1)}$ , что соответствует другому выбору элементарной ячейки в  $L_1$ .  $\mathbf{U}$  – унимодулярная матрица ( $\det \mathbf{U} = 1$ ), векторы -столбцы которой задают координаты новых базисных векторов  $L_1$ . С учетом последнего, исключая  $\mathbf{X}^{(\text{opt})}$  в (4.10) и (4.11), получаем выражение для  $\mathbf{A}$  в ортогональной системе координат:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{S}^{(2)} \cdot \mathbf{S}^{(1)-1} \cdot \mathbf{U} \quad (4.12)$$

Выбор элементов матрицы  $\mathbf{U}$  зависит от конкретной разориентировки  $\theta$ . Однако в общем случае можно ограничиться двумя типами унимодулярных преобразований  $\mathbf{U}_1$  и  $\mathbf{U}_2$ :

$$\mathbf{U}_{m1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -m & 1 \end{pmatrix}; \quad (4.13)$$

$$\mathbf{U}_{m2} = \begin{pmatrix} m & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.14)$$

где  $m$  – целое положительное число, включая 0. Действие унимодулярных матриц  $\mathbf{U}_{m1}$  и  $\mathbf{U}_{m2}$  заключается в изменении формы элементарной ячейки без изменения ее объема. Векторы  $\vec{X}^{(1)}$  преобразуются в векторы  $\vec{X}^{(1)'} = \mathbf{U} \vec{X}^{(1)}$ . Для преобразования  $\mathbf{U}_{m1}$  имеем:

$$\vec{X}_1^{(1)'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -m & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 \\ -ma_0 \end{pmatrix}; \quad (4.15, a)$$

$$\vec{X}_2^{(1)'} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -m & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ a_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ a_0 \end{pmatrix}. \quad (4.15, б)$$

Аналогично для преобразования  $\mathbf{U}_{m2}$ :

$$\vec{X}_1^{(1)'} = \begin{pmatrix} m & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ma_0 \\ -a_0 \end{pmatrix}; \quad (4.16, a)$$

$$\vec{X}_2^{(1)'} = \begin{pmatrix} m & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ a_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.16, б)$$

Действие преобразований  $\mathbf{U}_{m1}$  и  $\mathbf{U}_{m2}$  для случая  $m = 2$  показано на рис. 4.23.

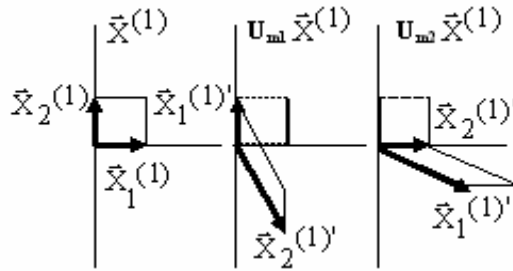


Рис. 4.23. Действие унимодулярного преобразования  $\mathbf{U}_{m1}$  и  $\mathbf{U}_{m2}$  (для случая  $m = 2$ )

Поочередно подставляя (4.13) и (4.14) в (4.12) и вводя обозначения  $\mathbf{A}_{m1}$  и  $\mathbf{A}_{m2}$  для матриц (4.12) с унимодулярными преобразованиями  $\mathbf{U}_{m1}$  и  $\mathbf{U}_{m2}$  соответственно, получим:

$$1 - \mathbf{A}_{m1}^{-1} = 1 - \mathbf{U}_{m1}^{-1} \mathbf{S}^{(1)} \mathbf{S}^{(2)-1} \mathbf{R}^{-1}, \quad (4.17)$$

$$1 - \mathbf{A}_{m2}^{-1} = 1 - \mathbf{U}_{m2}^{-1} \mathbf{S}^{(1)} \mathbf{S}^{(2)-1} \mathbf{R}^{-1}. \quad (4.18)$$

С учетом конкретных значений  $\mathbf{S}^{(1)}$ ,  $\mathbf{S}^{(2)}$ ,  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{U}$  после раскрытия определителей матриц (4.17) и (4.18) получим:

$$\det(1 - \mathbf{A}_{m1}^{-1}) = 1 + \frac{a_0^2}{ab} - \left( \frac{a_0}{a} + \frac{a_0}{b} \right) \cos \theta - \frac{ma_0}{a} \sin \theta; \quad (4.19)$$

$$\det(1 - \mathbf{A}_{m2}^{-1}) = 1 + \frac{a_0^2}{ab} - \left( \frac{a_0}{a} + \frac{a_0}{b} \right) \sin \theta - \frac{ma_0}{b} \cos \theta. \quad (4.20)$$

Определители (4.19) и (4.20) принимают минимальные значения соответственно при углах разориентации  $\theta_{m1}^{(\min)}$  и  $\theta_{m2}^{(\min)}$ :

$$\theta_{m1}^{(\min)} = \operatorname{arctg} \left[ \frac{mb}{a+b} \right], \quad (4.21)$$

$$\theta_{m2}^{(\min)} = \operatorname{arctg} \left[ \frac{a+b}{ma} \right]. \quad (4.22)$$

Выражения (4.19) и (4.20) обращаются в нуль при  $m \geq 3$  соответственно при углах  $\theta_{m1}^{(0)}$  и  $\theta_{m2}^{(0)}$ , равных:

$$\theta_{m1}^{(0)} = \arcsin \left[ \frac{ab + a_0^2}{ba_0 \sqrt{m^2 + \left( \frac{a+b}{b} \right)^2}} \right] - \operatorname{arctg} \left( \frac{a+b}{mb} \right); \quad (4.23)$$

$$\theta_{m2}^{(0)} = \arcsin \left[ \frac{ab + a_0^2}{aa_0 \sqrt{m^2 + \left( \frac{a+b}{a} \right)^2}} \right] - \operatorname{arctg} \left( \frac{ma}{a+b} \right). \quad (4.24)$$

В табл. 4.6 проведено сопоставление экспериментально наблюдаемых ориентаций  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , задаваемых углом разворота  $\theta$  осей  $[100]\text{Au}$  и  $[100]\text{Sb}_2\text{S}_3$ , с ориентациями, при которых на зависимости  $\det(1 - \mathbf{A}^{-1})$  от  $\theta$  существуют особые точки. Для большинства ориентаций  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  данные эксперимента удовлетворительно согласуются с расчетом, проведенным на основе теории 0-решетки. Большинство ориентаций совпадает с точностью до 0,1 град. с углами  $\theta_{m1}^{(\min)}$  или  $\theta_{m2}^{(\min)}$ , при которых определители (4.19) и (4.20) принимают минимальные значения. В случае эпитаксиального соотношения  $[001](120)\text{Sb}_2\text{S}_3 // [001](010)\text{Au}$  угол разориентации  $\theta = 26,7^\circ$ , что также близко к значению  $\theta_{31}^{(0)} = 26,3^\circ$  (4.22), при котором определитель (4.19) при  $m = 3$  обращается в нуль. В этом случае элементами 0-решетки являются уже не 0-точки, а 0-линии. Согласно теории Боллмана [217], предпочтительна такая ориентация границы, при которой соответствующая ей 0-решетка образована элементами наибольшей мерности. Предпочтительность этой ориентации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на фоне аксиальной текстуры отчетливо проявляется с увеличением времени и температуры отжига по увеличе-

нию интенсивности рефлексов (121) и (240). С физической точки зрения преимущественная ориентация  $[001](120)\text{Sb}_2\text{S}_3 // [001](010)\text{Au}$  объясняется тем, что это соответствует сопряжению решеток плотноупакованными рядами ионов подложки и кристаллизующегося вещества, т. к. плоскости типа (120) и (210)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  являются плоскостями лент  $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$  [212].

Как уже отмечали, интерметаллид  $\text{Au}_2\text{Al}$  также имеет орторомбическую решетку ( $a = 0,336$ ;  $b = 0,884$  и  $c = 0,321$  нм) и при лазерно-термическом соосаждении Al в плазме Au на подложке (100) Au происходит двухпозиционный ориентированный рост:

$$(100)[010]\text{Au}_2\text{Al} // (100)[011]\text{Au} \quad (\text{позиция 1}) \quad (4.25, \text{ а})$$

и 
$$(100)[010]\text{Au}_2\text{Al} // (100)[0\bar{1}1]\text{Au} \quad (\text{позиция 2}). \quad (4.25, \text{ б})$$

Ограничимся рассмотрением позиции 2 (4.25, б). За исходную ориентацию кристаллов Au (решетка  $L_1$ ) и  $\text{Au}_2\text{Al}$  (решетка  $L_2$ ) примем следующую (рис. 4.24):  $[010]\text{Au}_2\text{Al} // [001]\text{Au}$  и  $\vec{e}_3$ ; поворот на угол  $\theta$  осуществляется вокруг оси  $[100]$ . Конечный результат расчета можно получить путем замены в соотношении (4.24) параметров решетки  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  параметрами решетки  $\text{Au}_2\text{Al}$ , т.е.  $a(\text{Sb}_2\text{S}_3) \rightarrow c(\text{Au}_2\text{Al})$  и  $b(\text{Sb}_2\text{S}_3) \rightarrow b(\text{Au}_2\text{Al})$ . С учетом такой замены расчет по формуле (4.24) дает значение угла поворота  $\theta$ , соответствующего оптимальному сопряжению кристаллических решеток:  $\theta = \theta_{12}^{(0)} = 47,7^\circ$ . Эта величина близка к экспериментально определенному значению угла между  $[001]\text{Au}$  и  $[010]\text{Au}_2\text{Al}$ , равному  $45^\circ$ . Несоответствие  $2,7^\circ$  находится в пределах азимутального размытия рефлексов на электронограммах [214].

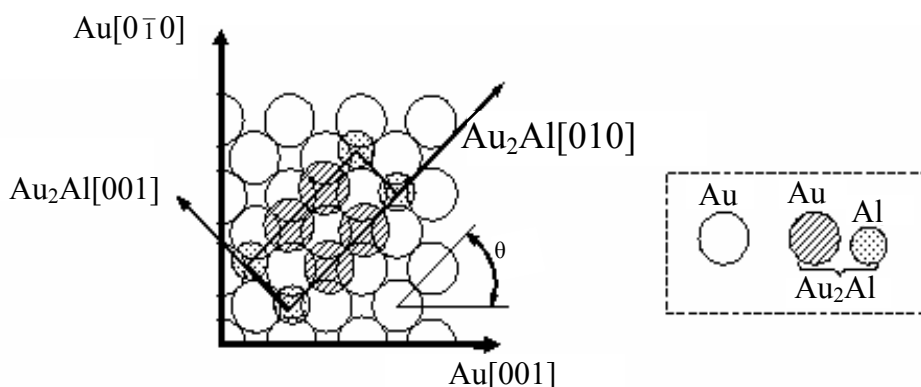


Рис. 4.24. Модель жестких сфер расположения зародыша  $\text{Au}_2\text{Al}$  на поверхности (100) пленки золота

Идентичность расположения атомов и ступеней (связанных с ДУ и МД) на поверхности золота в двух взаимно перпендикулярных направлениях предопределяет множественность ориентировок кристаллов, возникающих при кристаллизации аморфной фазы (двухпозиционная аксиальная текстура  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и однозначность ориентации, когда аморфная составляющая отсутствует (двухпозиционный ориентированный рост  $\text{Au}_2\text{Al}$ ). Подобное различие обусловлено тем обстоятельством, что во втором случае имеет место прямой контакт новая фаза – подложка. В случае же кристаллизации аморфной фазы (например,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ориентирующее воздействие подложки на растущий кристалл ослаблено незакристаллизовавшейся прослойкой. Подстраивание растущего кристалла к потенциальному рельефу подложки происходит путем его вращения в аморфной матрице по мере продвижения фронта кристаллизации к границе раздела. Поскольку ориентация кристалла при его зарождении в аморфной матрице случайна, то и на конечной стадии реализуется не одна, а набор ориентаций (табл. 4.6). Доминирующая ориентация  $[001] (120) \text{Sb}_2\text{S}_3 // [001] (010) \text{Au}$  соответствует тем кристаллам, зарождение которых произошло непосредственно на границе раздела аморфная фаза – кристаллическая пленка-подложка.

Следует заключить, что теория 0-решетки применима также для объяснения с геометрических позиций принципов формирования многоориентационных аксиальных текстур в соединениях со сложными крупнопериодными решетками. Анализ размерности 0- элементов решетки позволяет выявлять доминирующие и побочные ориентации в кристаллизующемся аморфном слое.



## Глава 5

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ИСПАРЕНИИ ЗОЛОТА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

### 5.1. Аморфная среда как состояние вещества с высокой степенью дисперсности

В предыдущих главах было показано, что метод лазерного испарения предопределяет повышенную плотность центров зарождения конденсированной фазы и, как следствие, – высокую плотность когерентных границ – микродвойников дефектов упаковки. По этой причине лазерные конденсаты золота, оставаясь эпитаксиальными, в то же время являются и высокодисперсными неравновесными средами. Переход в равновесное состояние является термически активируемым процессом и сопровождается устранением границ МД и ДУ при переориентации  $(001)\text{Au} \rightarrow (111)\text{Au}$ . На рис. 5.1 намеренно сопоставлены две электронные микрофотографии зерен, растущих в высокодисперсной пленке  $(001)\text{Au}$  и в тонком слое аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Несмотря на различие в количественных характеристиках превращения (степень дисперсности исходной матричной среды, энергия активации, скорость роста зерна и др.), имеется качественная общность: степень дисперсности в новообразованиях в обоих случаях резко понижается.

Аморфную среду можно рассматривать как состояние вещества с предельно высокой степенью дисперсности [219]. Основное его отличие от кристаллического заключается в отсутствии дальнего порядка и в нахождении в состоянии метастабильного термодинамического равновесия. В описании ближнего порядка аморфных веществ Гонзер и Прэстон [220] выделили три предельных случая: 1 – микрокристаллиты; 2 – элементарные ячейки (или молекулярные единицы); 3 – случайная плотная упаковка (СПУ) (структура Бернала). Их взаимосвязь схематически представлена на рис. 5.2. Верхняя вершина треугольника соответствует модели микрокристаллитов, где кристаллы отделены друг от друга границами зерен. Структуры 2 и 3 реализуются как следствия повышения дисперсности при дроблении структуры 1: уменьшение размера кристалла и увеличения доли границ зерен. В первом предельном случае (рассматривается точка  $I$  внутри кристалла) реализуют-

ся элементарные ячейки, упакованные определенным образом и отвечающие за композиционный ближний порядок (левая вершина треугольника). Во втором (точка 2 по границе) – полностью разупорядоченное случайное расположение атомов. Оно представлено тетраэдром, который является основным структурным элементом модели СПУ [221].

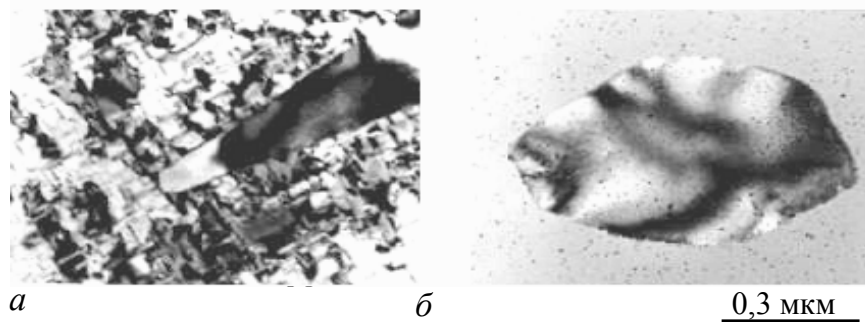


Рис. 5.1. Рост новых зерен в высокодисперсной матрице:  
*a* – рекристаллизация пленки золота ориентации (001);  
*б* – кристаллизация аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [219]

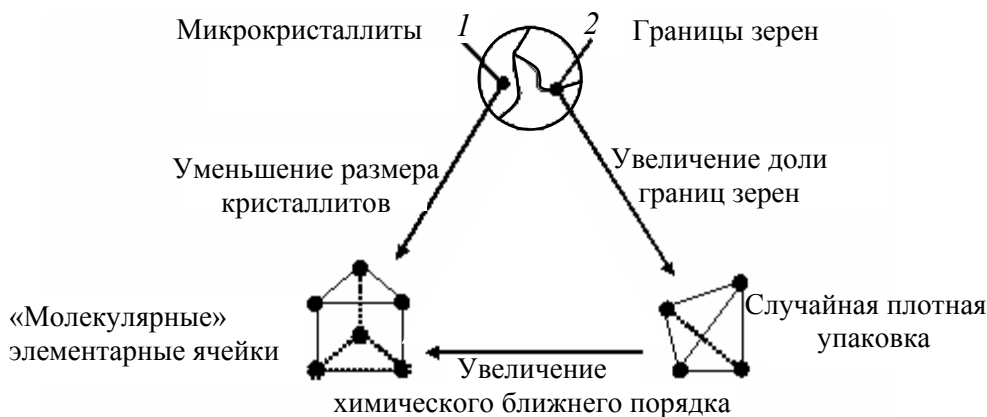


Рис. 5.2. Аморфная среда как состояние вещества с предельно высокой степенью дисперсности (согласно [220])

Приведенные рассуждения, а также общие морфологические черты роста новых зерен в кристаллических и аморфных средах (рис. 5.1) не могут не навести на мысль о возможности получения аморфных лазерных конденсатов даже такого элемента, как золото, путем дальнейшего повышения дисперсности пленки. В [222] сформулировано положение, гласящее, что любое вещество может существовать в некристаллическом твер-

дом состоянии (НТС) в той или иной его форме, поскольку это не противоречит какому-либо из физических законов. Кроме того, в НТС получены многие вещества и системы с любым типом связи: металлической, ковалентной, ионной, водородной и вандер-ваальсовской. Среди веществ с металлическим типом связи получение золота в НТС отличается особой сложностью ввиду его инертности к образованию химических соединений и отсутствия полиморфных форм. Согласно [223, 224], число возможных полиморфных форм, образуемых элементом, и следовательно, число вариаций связей и координационных структур, возможных для данного сорта атомов, предопределяет вероятность образования НТС и температуру его кристаллизации  $T_{\text{ак}}$ :

$$\dot{O}_{\text{аэ}} = \frac{(n_p - 1)T_{\text{гэ}}}{n_p + 1 + (6 - n_{\text{а}})}, \quad (5.1)$$

где  $n_p$  – число полиморфных форм;  $n_g$  – номер группы в периодической таблице. В случае золота, согласно (5.1), при  $n_p = 1$   $T_{\text{ак}} = 0$ , т. е. образование НТС невозможно. Среди исследованных низкотемпературных пленочных конденсатов [225, 226] золото отнесено к категории металлов (категория III), необразующих аморфных модификаций даже с небольшим количеством примесей. В [227] НТС в золоте было получено при термическом испарении на подложках коллодия и сапфира при температуре жидкого азота. При отжиге аморфное состояние сохранялось до 120 К. Авторы [227] допускают возможность стабилизирующего воздействия неконтролируемых примесей, захваченных при осаждении пленки. Известно, что атомы металлоидов и полупроводников (элементы с ковалентными связями) оказывают существенное «аморфизирующее» влияние вследствие возникновения полиморфных межатомных связей и разрушения координации, присущей данной кристаллической решетке [223, 224]. В случае золота аморфизатором могут служить атомы С (90 ат. %) и Ge (60 ат. %) [216], а также Sb и Si при достаточно высоких концентрациях [229]. В большинстве случаев НТС реализуется путем подавления диффузионной подвижности атомов при конденсации пара на охлаждаемой подложке до гелиевых или азотных температур. Такой способ испарения чистых металлов с последующей низкотемпературной конденсацией был открыт Шальниковым [230] и в настоящее время широко используется для получения НТС боль-

шинства металлов и исследования их свойств [224, 226, 231, 232].

Другим методом увеличения дисперсности конденсата является создание слоя адсорбированных газовых примесей на ростовой поверхности. В этом случае высокая дисперсность достигается как за счет подавления поверхностной диффузии адатомов, так и за счет образования примесных скоплений по границам сформировавшихся кластеров и зерен, препятствующих их объединению. Действие обоих факторов наиболее ощутимо в том случае, когда газовая примесь нерастворима в кристаллической решетке вещества осаждаемой пленки [233] и, как правило, приводит к формированию высокодисперсных гранулированных или аморфных пленок [234, 235]. При повышении давления легирующего газа в испарительной камере, т. е. с переходом от молекулярного к молекулярно – вязкому и вязкому течению испаряемого вещества, следует ожидать образования некристаллических комплексов не только на поверхности осаждения, но и в самой газовой среде [236, 237].

Изложенные соображения позволяют заключить, что импульсный лазерный метод при надлежащем выборе параметров осаждения может быть с успехом применен для получения аморфных конденсатов без использования криогенного охлаждения подложки. Разработанный нами метод лазерного осаждения плазмы в парах металла (лазерно-термический метод соосаждения [103]) был видоизменен на случай осаждения плазмы в газовой среде [238, 239]. Технологическая общность этих двух методов состоит в том, что осаждение плазмы осуществляли не в вакууме, а в среде. Принципиальное же физическое различие заключается в том, что пары металла могут конденсироваться на подложке, поскольку ее температура  $T_{\text{п}}$  меньше критической  $T_{\text{крит}}$  (например, для Fe  $T_{\text{крит}} = 3973$  К [121]). Конденсируясь на ростовой поверхности во время паузы между импульсами испарения, они продолжают застройку кристаллической решетки заданной ориентации. В случае же газовой среды заведомо выполняется неравенство  $T_{\text{п}} \gg T_{\text{крит}}$  (для Ag, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> соответственно  $T_{\text{крит}} = 150,71; 126,25$  и  $154,78$  К). По этой причине газы могут только адсорбироваться на поверхности роста и частично замуровываться в пленке по мере поступления распыляемого вещества. В этом случае естественно ожидать формирования иных структурных состояний осажденного слоя.

Анализ особенностей периодического лазерного испарения мишени

в газовой среде позволяет выделить следующие моменты, ответственные за формирование аморфной пленки (рис. 5.3). Пусть в произвольный момент времени  $t$  уже есть конденсат 1 и поверхность роста 2. Во время очередного импульса конденсации поверхность очищается от адсорбированных примесей (стадия а) и наращивается слой вещества 3 (стадия б). Во время паузы слой 3 адсорбирует газы 4 из атмосферы испарительной камеры, что препятствует как миграции атомов, так и коалесценции островков (стадия в). Далее электроны и высокоэнергетичные ионы первого эшелона ЛЭП очищают ростовую поверхность от адсорбата 4 и практически одновременно конденсируется новый слой 5 (стадия г). Эффективное перемещение ростовой поверхности составляет  $2d_1$ . Процесс периодически повторяется до наращивания слоя требуемой толщины.

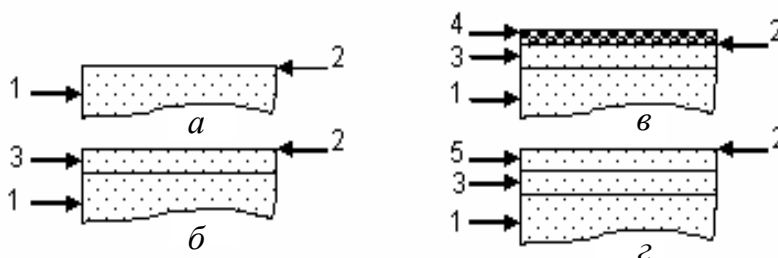


Рис. 5.3. Схема формирования аморфного конденсата при лазерном распылении мишени в газовой среде (пояснение в тексте) [219]

## 5.2. Влияние газовой среды на структуру лазерных конденсатов

Выбор золота в качестве вещества распыляемой мишени обусловлен его высокой стойкостью к образованию химических соединений и малой равновесной растворимостью примесей в кристаллической решетке. Так, углерод растворяется в Au лишь при температуре его кипения (3243 К) [182], а растворение кислорода практически исключено как в жидком, так и в твердом состоянии [240]. Основная же причина – это стойкость к образованию аморфных состояний. В качестве газовой среды использовали как нейтральную среду (аргон), так и активную (кислород).

Применяли следующие параметры излучения лазера: длина волны  $\lambda = 1,06$  мкм; частота следования импульсов  $\nu = 50$  с<sup>-1</sup>; плотность мощности излучения в плоскости мишени  $q \approx 3 \cdot 10^9$  Вт·см<sup>-2</sup>. Первоначально испарительную камеру откачивали до давления  $\sim 10^{-5}$  Па, после чего с помощью

системы напуска СНА-2 вводили кислород или аргон в интервале давлений от  $10^{-3}$  до 140 Па. Продукты распыления конденсировали на подложках в виде кристаллов KCl, сколотых по плоскостям (001), пластинах кремния, слюды, стеклоуглерода и пленок аморфного углерода. В процессе осаждения измеряли величину тока на двойной электрический зонд вблизи в плоскости конденсации. Структуру и фазовый состав пленок контролировали методами электронографии и электронной микроскопии. Присутствие кислорода в пленках регистрировали методом энергодисперсионного анализа [241] и резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов  $H^+$  [242].

Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии установлено, что структура пленок существенно зависит от парциального давления кислорода  $P(O_2)$  и аргона  $P(Ar)$  в испарительной камере, а также от угла осаждения пароплазменного потока  $\beta$ . При нормальном осаждении в вакууме ( $\beta = 0$  и частицы движутся перпендикулярно к плоскости подложки), на ЦГК при комнатной температуре и выше формируются эпитаксиальные пленки, структура которых подробно изучена в предыдущих разделах. С увеличением  $\beta$  степень ориентированности пленок уменьшается. Происходит плавный переход кристалл – текстура – поликристалл. Начиная с некоторого значения  $\beta \geq \beta_k$ , рефлексy, свидетельствующие о наличии преимущественной ориентировки в пленке, исчезают. При осаждении Au в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па значение  $\beta_k$  составляет  $64^\circ$ . В подразд. 2.3.1 отмечено, что ухудшение ориентации конденсата при наклонном падении пароплазменного потока следует отнести за счет уменьшения генерации ионами доли ориентационно способных дефектов в подложке. При  $\beta > \beta_k$  пленки имели столбчатую гранулированную структуру. Наличие светлых промежутков вблизи зерен однозначно свидетельствует об эффекте затенения отдельных участков подложки при конденсации потока (рис. 5.4, а). Степень ориентированности пленок также уменьшалась с увеличением  $P(O_2)$ . Выше критического значения  $P_{k1}(O_2)$  рефлексy, свидетельствующие о наличии преимущественной ориентации (текстуры), исчезали, пленки становились поликристаллическими. При нормальном осаждении значение  $P_{k1}(O_2)$  составляло 10 Па. Поликристаллическая структура сохранялась в интервале давлений кислорода от  $P_{k1}$  до  $P_{k2}$ . Однако повышение давления выше  $P_{k2}$ , равного 90 Па, приводило к формированию аморфных конденсатов [243, 244]. Типичная электронограм-

ма пленки, осажденной при давлении кислорода, превышающем  $P_{к2}$ , показана на рис. 5.4, б. Аналогичные результаты имели место и при осаждении золота в атмосфере аргона (рис. 5.4, в).

На основании проведенных экспериментов построена диаграмма структурных состояний конденсатов золота в координатах  $\beta - P(O_2)$ . Она показана на рис. 5.5. Кривая 1 разделяет области, где формируются ориентированные и поликристаллические пленки. Область правее кривой 2 соответствует аморфным газонасыщенным фазам. При переходе в эту область положение первого дифракционного максимума на электронограммах т. е. отражение 111 для кристаллической фазы и гало для аморфной фазы скачкообразно изменяется (кривая 3). Фотометрирование электронограмм (рис. 5.6) показало, что в интервале давлений, где формируются кристаллические пленки, постоянная решетки золота  $a_0$  практически не изменяется (межплоскостное расстояние  $d_{111} = 0,236$  нм, что соответствует значению параметра  $S = 26,62 \text{ нм}^{-1}$  ( $S = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны электронов, а  $\theta$  – угол рассеяния). Для аморфного состояния, когда  $P(O_2) \geq P_{к2}$ , значение  $S$  составляло  $23,10 \text{ нм}^{-1}$ .

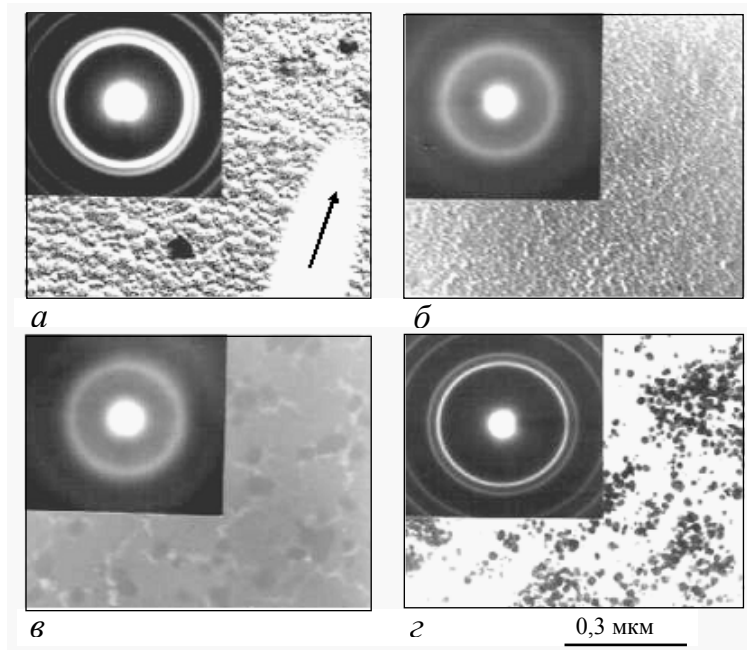


Рис. 5.4. Структура пленок, осажденных из лазерной плазмы золота: а – распыление в вакууме при наклонном (указано стрелкой) осаждении потока ( $T_{\text{п}} = 293 \text{ К}$ ,  $\beta \approx 75^\circ$ ; б – осаждение в кислороде при давлении 95 Па; в – осаждение в аргоне при давлении 100 Па; г – частицы кристаллического Au, осажденные термическим испарением в газовой среде ( $P(O_2) = 95 \text{ Па}$ )

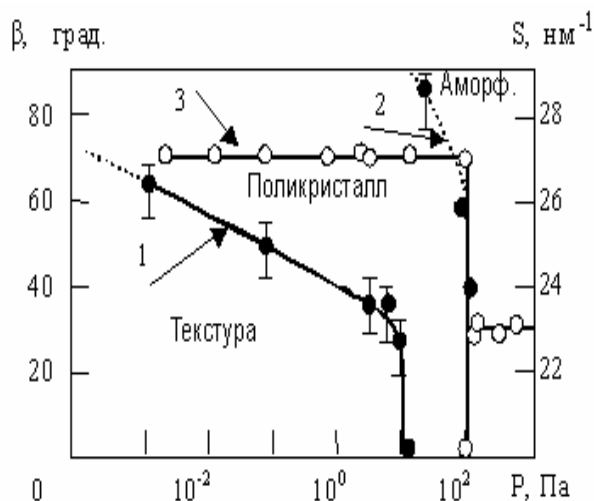


Рис. 5.5. Структурные состояния пленок, полученных лазерным распылением золота в атмосфере кислорода ( $T_{\text{п}} = 293$  К [244])



Рис. 5.6. Кривые фотометрирования электронограмм конденсата золота до (1) и после частичной кристаллизации (2) путем локального прогрева участка пленки электронным лучом

Эффект измельчения зерна и формирования оксидных фаз по межзеренным границам, как правило, имеет место при термическом испарении металла в атмосфере кислорода. Например, при конденсации алюминия на подложку при  $T_{\text{п}} = 300$  К [245] степень дисперсности растет с увеличением  $P(\text{O}_2)$  и выходит на насыщение. В нашем же случае области насыщения соответствует образование НТС без образования химических соединений золота. Последнее, однако, не исключает, а скорее предполагает интенсивную адсорбцию газа в области межзеренных прослоек в случае поликристаллических пленок и в области между аморфными кластерами в случае НТС. Расширение (на диаграмме рис. 5.5) области формирования поликристалли-



ческих и аморфных структур в сторону меньших давлений с увеличением  $\beta$  следует отнести за счет отклонения оси роста кристаллов и кластеров от нормали к поверхности подложки в сторону оси симметрии конденсирующегося потока (отклонение увеличивается с ростом давления [246]), что облегчает замуровывание адсорбированных газовых молекул в пленке и уменьшает их распыление высокоэнергетичными ионами. Роль последних – решающая в формировании аморфных конденсатов. Это подтверждено тем, что, наряду с осаждением пароплазменного потока, в едином экспериментальном цикле проводили конденсацию золота термическим испарением в той же газовой среде. Цвет осадков с ростом  $P(\text{O}_2)$  изменяется от золотистого до черного, однако структура частиц дыма всегда соответствовала кристаллическому золоту (рис. 5.4,  $z$ ). Аналогичные электронные микрофотографии частиц дыма при испарении Au в среде  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2$  с добавками  $\text{O}_2$  были приведены ранее в [247]. Диаграмма состояний на рис. 5.5 может быть обобщена на случай других подложек, отличных от ЦГК: монокристаллы слюда и кремний, а также аморфные стекло, стеклоуглерод, поликор и пленки аморфного углерода. В этом случае кривая 2, разделяющая область кристаллических и аморфных фаз, остается, а кривая 1 – будет отсутствовать, поскольку ориентированные пленки Au не образуются.

Результаты электронномикроскопических исследований лазерных конденсатов золота, осажденных в газовой среде на нагретых подложках (в интервале температур  $T_{\text{п}}$  от комнатной до 600 K), представлены в виде полуколичественной диаграммы в координатах  $T_{\text{п}} - \lg P$  (рис. 5.7) [248]. I – область существования НТС. Она имеет верхний температурный предел, равный температуре кристаллизации  $T_{\text{ак}}$  аморфной фазы ( $T_{\text{ак}} = 362 \text{ K}$  [244]). Область II – поликристаллические пленки и область III – ориентированные пленки (полностью или частично). Согласно приведенной диаграмме, для получения разупорядоченной структуры (как аморфной, так и поликристаллической) при фиксированной  $T_{\text{п}}$ , распыление мишени следует проводить при больших значениях  $P$ . Об этом свидетельствует возрастающий характер кривых, разделяющих области I и II, а также II и III. Поскольку с повышением  $T_{\text{п}}$  диффузионная подвижность адатомов растет, то для ее подавления требуются большие значения  $P$ . Аналогичным образом, при фиксированном значении  $P$  с ростом  $T_{\text{п}}$  возрастает степень ориентированности конденсата.

Иллюстрацией сказанному является рис. 5.8, *а* и 5.8, *б*, где приведена микроструктура пленки золота, осажденной лазерным испарением при  $P(\text{O}_2)$ , равном 95 Па. При  $T_{\text{п}} = 483$  К преимущественная (001) ориентация выражена очень слабо (граница областей II и III на диаграмме рис. 5.7), тогда как при  $T_{\text{п}} = 623$  К пленка имеет (001) ориентацию (область III на диаграмме). Влияние газовых примесей изменяет также характер роста пленки на стадии образования сплошности.

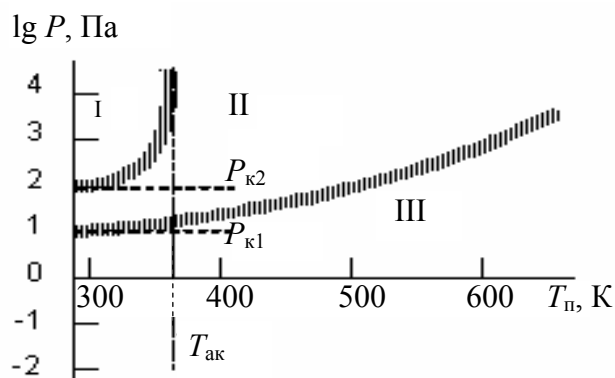


Рис. 5.7. Диаграмма структурных состояний лазерных конденсатов золота, осажденных в газовой среде (пояснение в тексте) [248]

Барна предложил различать два типа коалесценции [233]. Тип I – это быстрая жидкоподобная коалесценция, которая является полной и приводит к формированию трехмерного монокристалла. В случае коалесценции типа II процесс протекает более медленно и может быть полным и неполным, когда границы зерен не вытесняются из островков вследствие низкой температуры или наличия примесей (рис. 5.8, *е*). Экспериментально изменение характера коалесценции под влиянием примесей наблюдали в [233] при термическом испарении Al в атмосфере  $\text{O}_2$ . Установлено, что подобный эффект имеет место и при лазерном испарении золота. На том же рис. 5.8 приведена структура пленок, осажденных при одинаковых температурах подложки  $T_{\text{п}}$ , равных 480 К (выполняется условие  $1/3 T_{\text{пл}} < T_{\text{п}} < 2/3 T_{\text{пл}}$ ), но при различных давлениях. При  $P(\text{O}_2) = 0,13$  Па рост идет по механизму пар – кристалл с полной коалесценцией II типа (рис. 5.8, *в* и *д*). Однако при  $P(\text{O}_2) = 1,33$  Па имеет место неполная коалесценция II типа, о чем свидетельствует ухудшение ориентации пленки и наличие дефектов упаковки и границ зерен, движение которых блокировано газовыми примесями.

### 5.3. Электронография аморфизированных конденсатов золота

Согласно приведенной схеме, формирование аморфной пленки в газовой среде можно рассматривать как предельный случай неполной коалесценции типа II. Примеси препятствуют образованию кристаллических структур, блокируя миграцию адатомов и островков как в процессе, так и после осаждения пленки. Значительное число атомов осажденного вещества будет приходиться на границы между отдельными регулярными элементами структуры (кластерами). В этом случае можно ожидать образования как истинно аморфных структур (граница + некристаллический кластер), так и мелкодисперсных (граница + кристаллический кластер). Во втором случае измельчение зерна сопровождается размытием колец на электронограммах, однако их положение (положение первых линий) не изменяется.

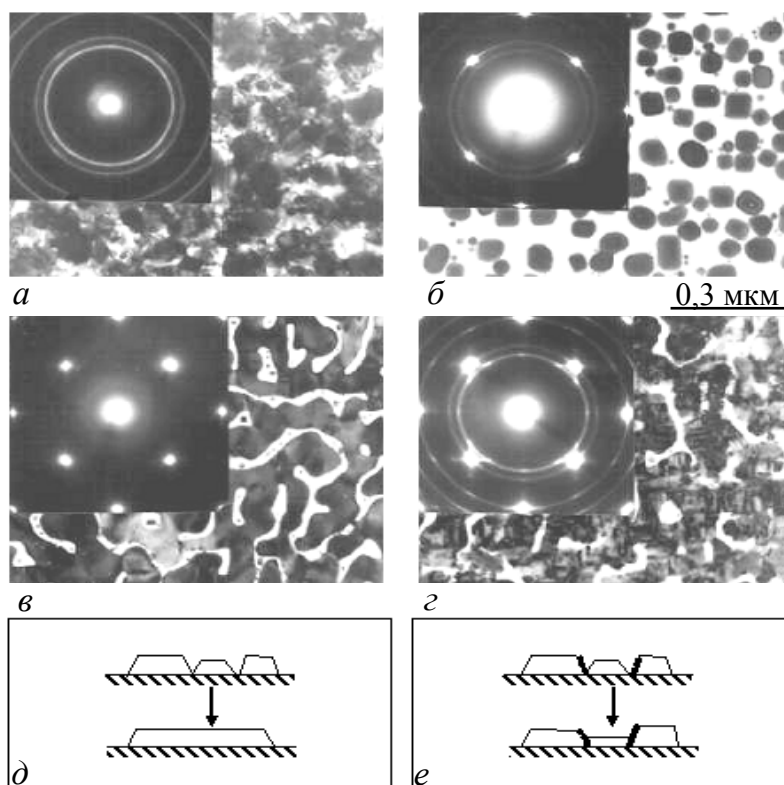


Рис. 5.8. Влияние давления и температуры подложки на структуру лазерных конденсатов золота: *a* –  $P(\text{O}_2) = 95 \text{ Па}$ ,  $T_{\text{п}} = 483 \text{ К}$ ; *б* –  $P(\text{O}_2) = 95 \text{ Па}$ ,  $T_{\text{п}} = 623 \text{ К}$ ; *в* –  $P(\text{O}_2) = 0,13 \text{ Па}$ ,  $T_{\text{п}} = 480 \text{ К}$ ; *г* –  $P(\text{O}_2) = 1,33 \text{ Па}$ ,  $T_{\text{п}} = 480 \text{ К}$ ; *д* – схема полной коалесценции II типа (согласно классификации [233]); *е* – схема неполной коалесценции

В случае формирования НТС золота положение диффузных гало на электронограмме не соответствует положению максимумов кристаллического золота (рис. 5.6), что указывает на их принадлежность к аморфным фазам. Более подробный анализ аморфных конденсатов золота, осажденных в атмосфере кислорода, был выполнен электронографическим методом с использованием системы автоматической записи кривых интенсивности рассеянных электронов и электростатического фильтра для отсеивания неупруго рассеянных электронов. Кривые интенсивности снимали при ускоряющем напряжении 50 кэВ в интервале температур образца от 300 до 420 К (рис. 5.9). При 420 К пленка была полностью закристаллизована и положение максимумов на кривой интенсивности  $I(S)$  соответствовало дифракции на чистом золоте. Поэтому функцию радиального распределения (ФРР) атомов  $\Phi(R)$  в аморфной фазе рассчитывали для атомов одного сорта (Аи) согласно [249]:

$$\Phi(R) = 4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R\alpha}{\pi} \int_0^\infty S i_1(S) \sin(SR) dS, \quad (5.2)$$

где  $\rho(R)$  – плотность атомов Au на расстоянии  $R$  от начального атома,  $\rho_0$  – средняя плотность атомов и  $\alpha$  – нормирующий множитель. Ненормированная интерференционная функция  $i_1(S)$  связана с интерференционной функцией  $i(S)$  соотношением:

$$i(S) = \alpha \left[ \frac{I_y(S)}{f^2(S)} - \frac{I_a(S)}{f^2(S)} \right] = \alpha i_1(S), \quad (5.3)$$

где  $I_e(S)$  – средняя интенсивность рассеяния электронов на системе из независимых атомов,  $f(S)$  есть амплитуда рассеяния электронов на атоме золота. Неизвестное слагаемое  $I_e(S)/f^2(S)$  и  $\alpha$  определяли по графику  $I_y(S)/f^2(S)$  в соответствии с рекомендациями [249–251]. Среднее значение нормирующего множителя  $\alpha_{\text{ср}}$  определяли, исходя из соотношения:

$$\alpha_{\text{нб}} = 2 \left[ \left( \frac{I_a(S)}{f^2(S)} - \frac{I_y(S)}{f^2(S)} \right)_{\text{max}} + \left( \frac{I_a(S)}{f^2(S)} \right)_{\text{min}} \right]^{-1}. \quad (5.4)$$

Величину  $\alpha$  находили путем уточнения  $\alpha_{\text{ср}}$ , согласно методике [252]. Зависимость  $f^2(S)$  строили по данным таблиц [156] с учетом релятивистской поправки к массе электрона. Расчет  $\Phi(R)$  проводили в пределах интегрирования по  $S$  от 0,6 до 100 нм<sup>-1</sup>. При этом в области малых значений

$S$  функцию  $i_1(S)$  корректировали следующим образом: всем ординатам при  $S \leq S_1$  присваивали значение  $i_1(S_1)$ , где  $S_1$  есть абсцисса первого минимума на кривой  $i_1(S)$  [252, 253].

График функции  $\Phi(R)$  показан на рис. 5.10. По площадям под пиками и их положениям (отмечено стрелками) были определены радиусы координационных сфер  $R_k$  и координационные числа  $N_k$  ( $k = 1, 2, 3 \dots$ ). Найдены следующие параметры ближнего порядка:  $R_1 = 0,264$ ;  $R_2 = 0,355$  нм;  $N_1 = 4$ ;  $N_2 = 12$ . Эти данные отличаются от известных параметров для кристаллического и жидкого золота: в кристаллическом состоянии  $R_1 = 0,287$  нм и  $N_1 = 12$ , а в жидком состоянии  $R_1 = 0,286$  нм и  $N_1 = 10,9$  (при 1423 К) [251]. Следует заключить, что структурными единицами являются неупорядоченно расположенные тетраэдры, подобные тетраэдрам аморфного кремния и германия [254]. Тетраэдрическое окружение атомов свидетельствует о возникновении ковалентных межатомных связей при формировании аморфного конденсата Au. Данное положение хорошо согласуется с тем фактом, что аморфные пленки имели очень низкую электропроводность. Нагревание пленок сопровождалось перестройкой ближнего порядка с формированием ГЦК структуры и металлизацией связей.

Одна из наиболее общих геометрических моделей структуры аморфного тела развита в серии работ Г.З. Пинскера [255–260]. Она нашла экспериментальное подтверждение при анализе структуры аморфных пленок  $TiCl$ ,  $CuCl$ ,  $Se$ ,  $Ge$ ,  $Si$  и  $Cr$  [257, 258], а также в частном случае лазерных конденсатов  $Fe$  и  $Cr$  [261]. Согласно этой модели, НТС можно представить в виде упаковки многогранников, которые заполняют пространство без пересечений по внутренним точкам. Модель допускает образование полостей и некоторую деформацию многогранников. В [255] показано, что таким многогранником может быть только тригональная дипирамида симметрии  $D_3$ .

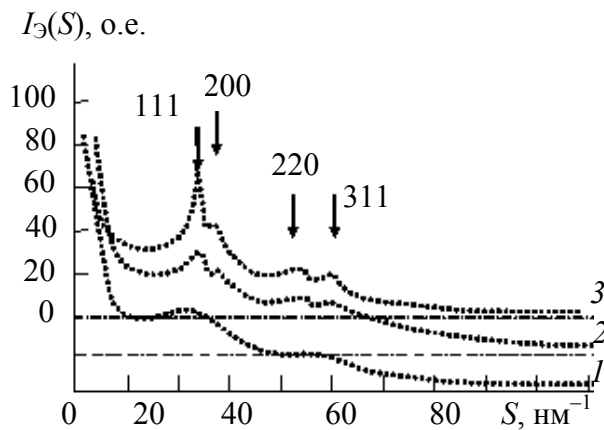


Рис. 5.9. Экспериментальные кривые интенсивности рассеянных электронов от пленок, осажденных лазерным испарением Au в атмосфере кислорода при  $P(O_2) = 95$  Па при различных температурах съемки  $T_c$ : 1 –  $T_c = 300$  К. 2 –  $T_c = 340$  К. 3 –  $T_c = 378$  К

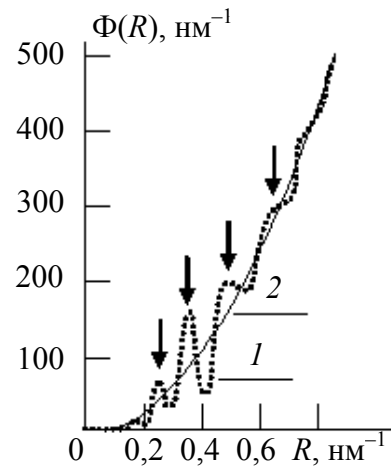


Рис. 5.10. График функции радиального распределения атомов  $\Phi(R)$  в аморфной пленке, осажденной при  $P(O_2) = 95$  Па (кривая 1) и  $4\pi R^2 \rho_0$  (кривая 2). Стрелками отмечено положение максимумов на кривой  $\Phi(R)$

Дипирамида с центром в точке  $O$  показана на рис. 5.11. Покрывание пространства осуществляется путем состыковки дипирамид по общей грани (дипирамида с центром  $O'$ ), что соответствует повороту исходного многогранника вокруг одного из ребер на угол, равный двугранному углу  $\beta$ :

$$\beta = 2\pi(p/r), \quad (5.5)$$

где правильная дробь  $(p/r) < 1/2$ , а простое целое число  $r \geq 5$ . Если в объеме дипирамиды с центром в точке  $O$  какие-либо два атома находятся в плоскости, параллельной ребру, то ее поворот вокруг этого ребра на угол  $\beta$  определит их положение в объеме дипирамиды с центром в точке  $O'$ . Исходное и конечное положение этих атомов будут соответствовать вершинам равнобокой трапеции со сторонами  $a$ , диагоналями  $d$ , меньшим  $b$  и большим с основаниями. Если выбранные два атома находятся на прямой, параллельной ребру, то вместо трапеции получится прямоугольник или квадрат. Если  $\beta < \pi/2$ , то в объеме смежных по общему ребру четырех тригональных дипирамид найдутся положения атома, совпадающие при поворо-

те на угол  $\beta$  и кратные ему углы. Его положения в четырех смежных дипирамидах можно задать вершинами равнобокой трапеции, стороны которой равны малому основанию. Описанные четыре варианта возможных атомных расположений показаны на рис. 5.12.

Следствием описанной модели является то, что в области ближнего порядка в НТС всегда найдутся такие межатомные расстояния, которые будут соответствовать сторонам, основаниям и диагоналям равнобокой трапеции, а в частном случае – четырехугольника и квадрата [257]. В этом случае среди найденных значений радиусов координационных сфер можно ожидать выполнения соотношений (5.6), где  $i, j, k, m$  – целые числа, задающие номера радиусов координационных сфер. Соотношение (5.6, а) соответствует равнобокой трапеции, (5.6, б) – прямоугольнику; (5.6, в) – квадрату; (5.6, г) – равнобокой трапеции, стороны которой равны меньшему основанию.

$$R_i^2 + R_j R_k = R_m^2; \quad (5.6, а)$$

$$R_i^2 + R_j^2 = R_m^2; \quad (5.6, б)$$

$$2R_i^2 = R_m^2; \quad (5.6, в)$$

$$R_i^2 + R_i R_k = R_m^2 \quad (5.6, г)$$

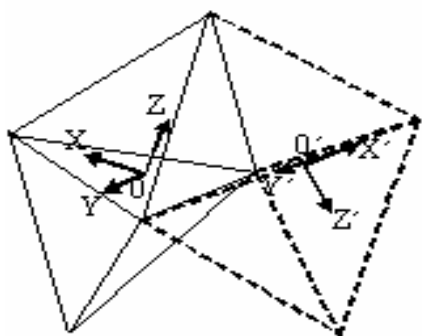


Рис. 5.11. Тригональная дипирамида симметрии  $D_3$  с центром в точке  $O$ . Дипирамида с центром в точке  $O'$  получена поворотом исходной вокруг ребра на угол  $\beta$  согласно соотношению (5.5) [256]

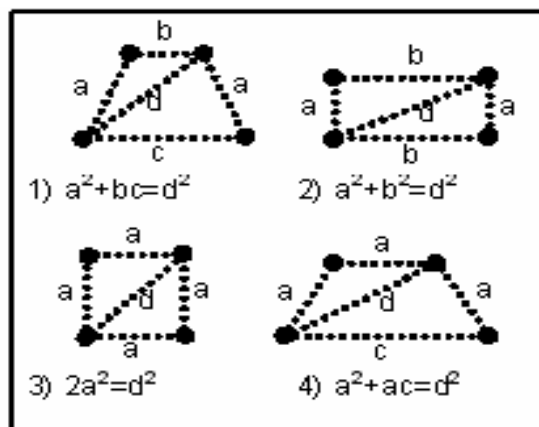


Рис. 5.12. Схема возможных атомных конфигураций при поворотах тригональной дипирамиды. 1 – равнобокая трапеция; 2 – прямоугольник; 3 – квадрат; 4 – равнобокая трапеция со сторонами, равными меньшему основанию

Полагая, что, как и в [257], относительная погрешность определения  $R$  составляет 3 %, можно выделить конфигурации атомов золота, удовлетворяющие отношениям (5.6). В табл. 5.1 приведены лишь те соотношения, для которых  $\varepsilon \leq \varepsilon_k$ , где

$$\varepsilon = \text{mod} \left[ \frac{\sqrt{R_i^2 + R_j R_k} - R_m}{R_m} \times 100\% \right]. \quad (5.7)$$

Таблица 5.1 – Атомные конфигурации в аморфизированной пленке золота

№	Конфигурация	Соотношение	$\varepsilon(\%)$
1	Трапеция*	$R_1^2 + R_1 R_4 = R_3^2$	2,5
2	Трапеция	$R_1^2 + R_3 R_5 = R_4^2$	3,1
3	Квадрат	$2R_2^2 = R_3^2$	0,6
4	Трапеция*	$R_3^2 + R_3 R_2 = R_4^2$	0,6
5	Трапеция*	$R_3^2 + R_3 R_4 = R_5^2$	0,1
6	Трапеция	$R_3^2 + R_1 R_5 = R_4^2$	3,2
7	Трапеция	$R_4^2 + R_1 R_3 = R_5^2$	2,0
8	Трапеция*	$R_4^2 + R_4 R_1 = R_5^2$	1,4
9	Трапеция	$R_4^2 + R_2 R_3 = R_5^2$	2,0

*Примечание:* \*Равнобочная трапеция со сторонами, равными меньшему основанию.

Как видно из табл. 5.1, в лазерных аморфных конденсатах золота в области ближнего порядка реализуется один вариант расположения атомов Au по вершинам квадрата, четыре варианта по вершинам равнобочной трапеции и четыре варианта по вершинам равнобочной трапеции со сторонами, равными меньшему основанию [262]. Полученные данные могут служить дополнительным подтверждением следствия, вытекающего из рассмотренной модели.

#### 5.4. Захват газовых примесей и изменение физических свойств

Вышеизложенные результаты однозначно свидетельствуют о возможности получения аморфизированных конденсатов золота путем лазерного распыления в газовой среде. При разработке такого метода получения



аморфных пленок в основу заложена идея «механического» подавления поверхностной миграции атомов и кластеров Au адсорбированными газами [238, 263] и периодическая очистка ростовой поверхности путем распыления адсорбированных газов пароплазменным потоком [219]. Однако в условиях испарения в газовой среде очистка может быть неполной. Кроме того, возможна ионизация газовой атмосферы и образование связанных комплексов золото – кислород в процессе транспортировки вещества от мишени к подложке. Поэтому при изучении явления аморфизации нельзя оставить в стороне вопрос о присутствии газовых примесей в конденсате, поскольку оно также может способствовать аморфизации. Согласно [223], примесные атомы инициируют возникновение полиморфных межатомных связей и нарушение координации расположения атомов. В этом случае неупорядоченная структура оказывается термодинамически более выгодной, чем плотноупакованная с равными и одинаковыми связями [224].

Актом, предшествующим замуровыванию атома газовой примеси в конденсате, является его адсорбция на ростовой поверхности. При физической адсорбции силы, удерживающие молекулу на поверхности, имеют электростатическое происхождение: силы Ван-дер-Ваальса, электростатической поляризации и электрического изображения. Она, как правило, имеет место при температурах ниже температуры кипения адсорбата. При более высоких температурах характерна хемосорбция, обусловленная силами обменного типа. Она преобладает на активных местах поверхности, таких как выступы, пустоты, кромки, и зависит от ее кристаллографической ориентации. Активность металлов в отношении хемосорбции кислорода падает по мере заполнения *d*-оболочки [264]. В согласии с этой тенденцией, золото – один из самых малоактивных металлов. В [265] отмечается, что стабильная поверхность золота не адсорбирует молекулярный кислород. В тоже время она может иметь место на агрегатах, возникающих в результате гетерогенного кластерообразования. Возможна также последующая его диффузия вглубь пленки Au на глубину до 5 нм.

Электронно-зондовые исследования пленок золота, проведенные с использованием микроскопа JSM-820 с анализатором Link Analitikal AN-10000 (НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины), показали, что в аморфизированных пленках кислород действительно присутствует. На рис.

5.13 приведены данные энергодисперсионного анализа кристаллических (осажденных в вакууме) и аморфных (осажденных при  $P(O_2) = 95$  Па) пленок на зеркальных подложках кремния ориентации (001) [241]. Во втором случае пик кислорода обозначен весьма отчетливо.

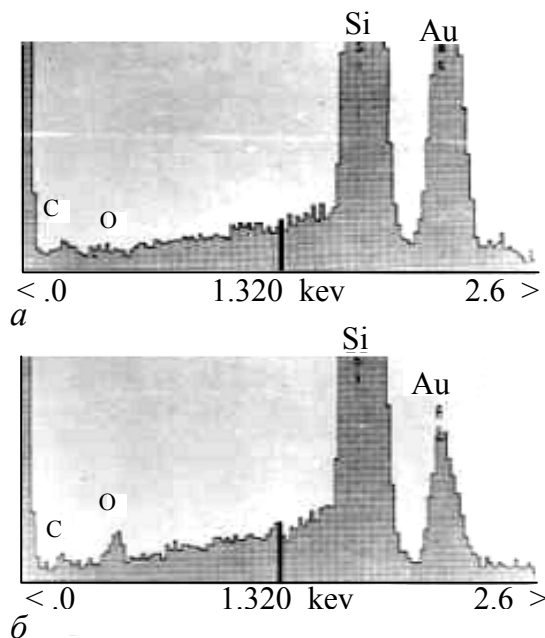


Рис. 5.13. Рентгеновские спектры с дисперсией по энергии пленок, осажденных на (001) Si лазерным распылением Au:

*a* – кристаллическая пленка, осажденная в вакууме;

*б* – аморфная пленка, осажденная при  $P(O_2) = 95$  Па (*б*) [241]

Концентрацию кислорода  $C(O)$  в аморфизированных конденсатах Au определяли методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) протонов. Исследования проводили на электростатическом ускорителе ЭСУ – 2,5 Харьковского госуниверситета. Угол рассеяния  $\theta$  составлял  $160^\circ$ , ток пучка  $\sim 10$  нА. Пленки золота толщиной  $d \leq 100$  нм осаждали на подложках из стеклоглерида. Выбор стеклоглерида в качестве подложек продиктован следующими обстоятельствами: 1 – анализируемая поверхность должна быть зеркально гладкой; 2 – необходимо было избежать в энергетических спектрах РОР наложения компонент анализируемого вещества пленки на основную компоненту подложки.

Энергия протона  $E_1$  после его рассеяния на ядре атома вещества на поверхности пленки определяется как:

$$E_1 = E_0 \left( \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2, \quad (5.8)$$

где  $E_0$  – энергия налетающего протона,  $M_1$ ,  $M_2$  – масса протона и ядра мишени соответственно [201, 266]. Второй множитель в правой части (5.8) есть кинематический фактор упругого рассеяния  $K = E_1/E_0$ . При рассеянии протонов ( $M_1 = 1$ ) под углом  $\theta = 160^\circ$  на ядрах углерода ( $M_2 = 12$ ), кислорода ( $M_2 = 16$ ) и золота ( $M_2 = 197$ ) кинематические факторы  $K$  соответственно равны 0,723; 0,784; и 0,981. В случае  $E_0 = 1,47$  МэВ, согласно (5.8), для углерода  $E_1(C) = 1,06$  МэВ; для кислорода  $E_1(O) = 1,15$  МэВ и для золота  $E_1(Au) = 1,44$  МэВ. Таким образом, атомы с разной массой можно идентифицировать по энергии рассеянных частиц. Энергетические спектры обратно рассеянных протонов с энергией  $E_0 = 1,47$  МэВ показаны на рис. 5.14. При их анализе подспудно выявлена специфика спектров лазерных конденсатов (не только золота, но и Se, Bi и др.) [267–269]. Это наличие в спектрах длинного «хвоста» (кривая 1), простирающегося в область меньших значений  $E$ . Для сопоставления на том же рисунке приведен «обычный» спектр РОР от пленки Au, осажденного термическим испарением в вакууме (кривая 2). Аналогичные особенности в спектрах были обнаружены ранее в [270] при исследовании металлических и углеродных мишеней, подвергнутых импульсной имплантации Pb и Sn. Их трактовка предполагает радиационное ускорение диффузии легирующей примеси в подложку на расстояния, значительно превышающие среднее значение проективного пробега  $R_p$  ионов в твердом теле. Аномально глубокое проникновение атомов из плазмы электрического газового разряда в объем кристаллических материалов отмечено в [271].

Не исключая того, что и в нашем случае специфика спектров РОР может быть обусловлена легированием подложки атомами конденсата на значительную глубину, следует отметить и другую возможную причину. Это наличие на поверхности образца затвердевших микрокапель вещества, перенесенных от мишени на подложку пароплазменным потоком или сформировавшихся вблизи поверхности подложки из соударительной области (так называемый «брызговой эффект»). Сопоставление экспериментальных спектров РОР на лазерных конденсатах свинца и смоделирован-

ных с учетом включения микрокапель (использованы данные ПЭМ) показало, что дополнительная потеря энергии зондирующей и рассеянной частиц происходит в локальных утолщениях конденсата, вызванных микрокаплями [271], что приводит к возникновению «хвоста» в энергетическом спектре рассеянных частиц.

Влияние давления кислорода  $P(O_2)$  в испарительной камере на вид энергетических спектров РОР показано на рис. 5.15, где интенсивность рассеяния  $^+H$  в области от C до Au представлена в увеличенном масштабе (по сравнению с рис. 5.14).

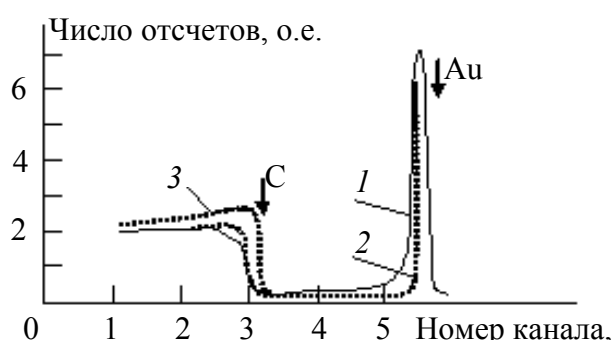


Рис. 5.14. Спектр РОР ионов  $^+H$  от поверхности пленки Au на стеклогуглероде:

1 – лазерное осаждение; 2 – термическое осаждение;  
3 – рассеяние на подложке стеклогуглерода

Количественное определение концентрации  $C(O)$  в образцах проводили по отношению сигналов  $H(O)/H(Au)$  с учетом разницы в сечении рассеяния  $\sigma(O)$  и  $\sigma(Au)$ , а также в тормозной способности по пути наружу для частиц, рассеянных на атомах O и Au. Полученные результаты зависимости  $C(O)$  от  $P(O_2)$  приведены на рис. 5.16 (кривая 2). Согласно этой зависимости, содержание кислорода в аморфизированных конденсатах золота достигает  $\sim 16$  ат. % [242]. При этом следует отметить, что в равновесных условиях золото обладает высокой стойкостью к окислению и практически исключает растворение в нем кислорода как в жидком, так и в твердом состояниях [240].

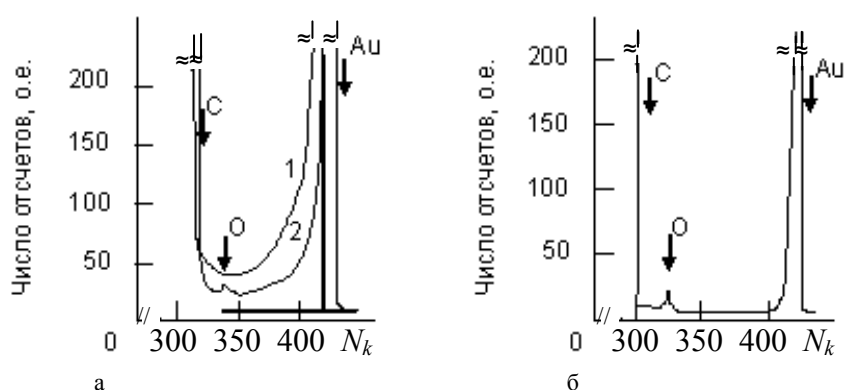


Рис. 5.15. Спектры ROP на угол  $160^\circ$  ионов  $^+H$ , пленок Au, осажденных лазерным испарением на стеклоуглероде: а- энергия ионов  $E_0 = 1,47$  МэВ. Кривая 1 – осаждение золота в вакууме при  $P \leq 10^{-3}$  Па; 2 – осаждение при  $P(O_2) = 13,3$  Па; б – энергия ионов  $E_0 = 1,74$  МэВ. Осаждение золота при  $P(O_2) = 93,3$  Па (слой аморфный) [219]

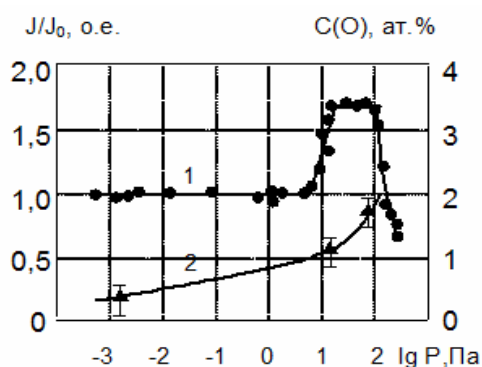


Рис. 5.16. Зависимость тока на двойной электрический зонд (кривая 1) и концентрации кислорода в пленке (кривая 2) от давления кислорода в испарительной камере при лазерном распылении золота [219]

Захват кислорода конденсатом увеличивается при ионизации газа в испарительной камере. Об этом свидетельствует резкое возрастание тока на двойной электрический зонд (кривая 1 на рис. 5.16). Подобная зависимость  $J/J_0$  от  $P$  имеет место и при распылении золота в атмосфере аргона. Повышение числа заряженных частиц в осаждаемом потоке инициирует захват газа конденсируемым слоем. Аналогичный эффект наблюдали в [272] при конденсации пленок сурьмы с использованием методики ионного осаждения.

Можно дать следующую трактовку зависимости  $J$  от  $P$ . При низких

давлениях  $P < 1$  Па реализуется молекулярный режим течения пара, когда столкновения высокоэнергетичных ионов с молекулами газа маловероятны. Переход от молекулярного режима доставки пара к подложке к вязкостному ( $P \sim 5$  Па) сопровождается ростом  $J$  вследствие ионизации газовых молекул ионами плазмы и увлечением их к подложке. В этой области давлений наблюдается переход в формировании пленок от ориентированного к поликристаллическому. Далее следует область насыщения ( $P \sim 10 - 100$  Па), когда число ионизированных атомов сопоставимо с числом высокоэнергетичных ионов. Последующий спад  $J$  обусловлен охлаждением плазмы и рассеянием потока на молекулах газа. Теплообмен между испаренными атомами и газом в испарительной камере может протекать весьма эффективно. Среднюю относительную долю теряемой энергии  $\alpha = \Delta E/E$  атомами или ионами с массой  $m$  при столкновении с молекулами газа с массой  $M$  можно оценить, как [273]:

$$\alpha = \frac{8}{3} \frac{mM}{(m+M)^2} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{ис}}} \right), \quad (5.9)$$

где  $T$  – температура газа,  $T_{\text{ис}}$  – температура испарения вещества. Учитывая, что при лазерном испарении заведомо выполняется условие  $T/T_{\text{ис}} \ll 1$ , согласно (5.9), при осаждении в кислороде и в аргоне  $\alpha = 0,34$  и  $0,40$  соответственно. Таким образом, каждый акт столкновения сопровождается потерей энергии на 30–40 %, что способствует быстрому установлению теплового равновесия при  $P > 100$  Па, когда длина свободного пробега  $l_0 \ll L$ . В этом случае, в процессе транспортировки испаряемого вещества от мишени к подложке в газовой атмосфере, происходит зарождение и коагуляция некристаллографических комплексов и на подложке формируется конденсат объемного и поверхностного происхождения. Подобная ситуация показана на рис. 5.17 для случая осаждения золота в аргоне и в кислороде при давлениях, превышающих 100 Па. Сплошная аморфная пленка возникает на поверхности подложки при конденсации пароплазменного потока, а отдельные некристаллические частицы оседают из объема газа.

Изменение режима течения пара с ростом  $P$  сопровождается изменением цвета и формы пароплазменного факела: формируется диффузное облако светящегося разряда, примыкающее к поверхности распыляемой мишени (рис. 5.18). Скорость роста пленки при этом возрастает. Так, когда энергия в

импульсе  $E_1 = 0,03$  Дж в вакууме ( $P = 5 \cdot 10^{-4}$  Па), мгновенная скорость роста пленки золота  $V_1 = 640$  нм/с, а эффективная  $V_э = 0,032$  нм/с при частоте следования импульсов  $\omega = 50$  Гц. В это же время при  $P(\text{Ar}) \approx 100$  Па, (образуются аморфные конденсаты), скорости роста были почти в три раза выше:  $V_1 \approx 2200$  нм/с и  $V_э \approx 0,11$  нм/с ( $J/J_0 \approx 3,4$ ). Аналогичный эффект имел место и при распылении Au в атмосфере кислорода: аморфные конденсаты росли со скоростью, превышающей скорость роста кристаллических конденсатов.

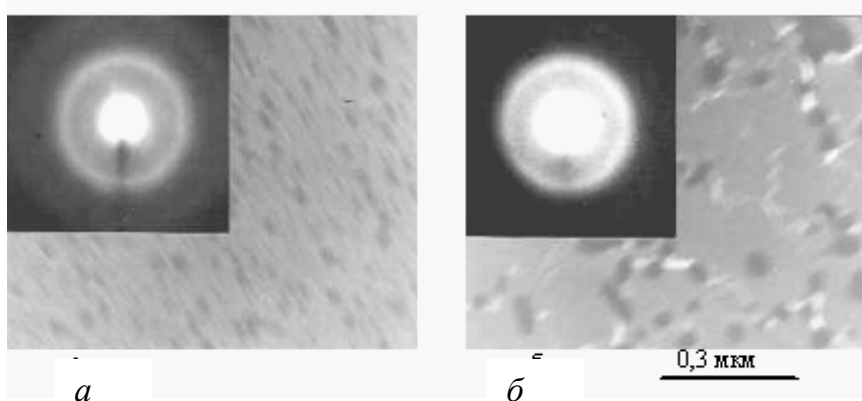


Рис. 5.17. Образование аморфных частиц при лазерном распылении золота в аргоне (а) ( $P(\text{Ar}) = 130$  Па) и в кислороде (б) ( $P(\text{O}_2) = 125$  Па)

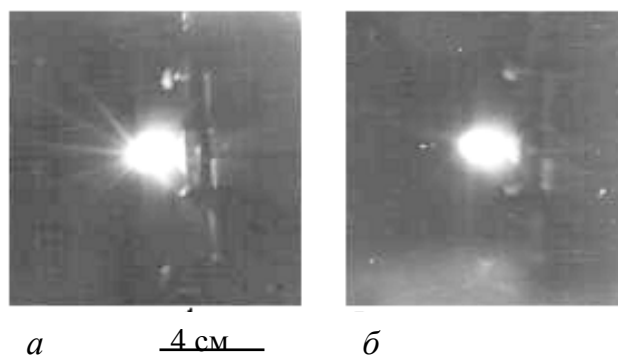


Рис. 5.18. Изменение вида пароплазменного потока при лазерном распылении золота в вакууме при  $P \approx 10^{-3}$  Па (а) и в газовой среде при  $P(\text{Ar}) \approx 100$  Па (б)

Количество вещества, выносимого из мишени распылением в газовой среде, не может превышать количества вещества, выносимого в вакууме. Отсюда следует вывод, что плотность аморфных конденсатов ниже плотности кристаллического золота. Формирование неплотных (но сохраняющих кристаллическую структуру) осадков наблюдали при термическом испарении меди и свинца в атмосфере нейтрального газа в [274, 275].

Данные о плотности аморфных конденсатов золота, осажденных в атмосфере кислорода, были получены с использованием метода полного внешнего отражения (ПВО) рентгеновских лучей [242]. Зная плотность материала в кристаллическом состоянии  $\rho_k$ , величину  $\rho_a$  можно оценить по формуле [276]:

$$\rho_a = \rho_k(\theta_a / \theta_k), \quad (5.10)$$

где  $\theta_a$  и  $\theta_k$  – критические углы ПВО рентгеновских лучей соответственно для аморфного образца и кристаллического эталона. В качестве эталона использовали слой Au, осажденный на зеркальную поверхность (001) кремния термическим испарением в вакууме. Исследуемый образец – аморфный конденсат, осажденный лазерным испарением при  $P(O_2) = 93,3$  Па на такую же поверхность. Значения критических углов определяли на кафедре физики металлов и полупроводников ХПУ согласно методике [277] (рис. 5.19). Использовали излучение с длиной волны  $\lambda = 0,154051$  нм ( $CuK_{\alpha 1}$ ); ширина щели равнялась 0,1 мм. В качестве монохроматора использовали кристалл кремния. Кривые зависимости интенсивности отражения рентгеновских лучей от угла скольжения для эталона (кривая 1) и образца (кривая 2) приведены на рис. 5.20. Критическим углам соответствовали точки на оси абсцисс, где интенсивность составляла 50 % от максимального значения:  $\theta_k = 0,52^\circ$  ( $9,04 \cdot 10^{-3}$  рад),  $\theta_a = 0,39^\circ$  ( $6,87 \cdot 10^{-3}$  рад). Полагая, что плотность золота в эталонной пленке соответствует ее табличному значению ( $\rho_k = 19,32$  г/см<sup>3</sup>), согласно (5.10),  $\rho_a = 11,2$  г/см<sup>3</sup>, что на 43 % ниже плотности пленки в кристаллическом состоянии [219].

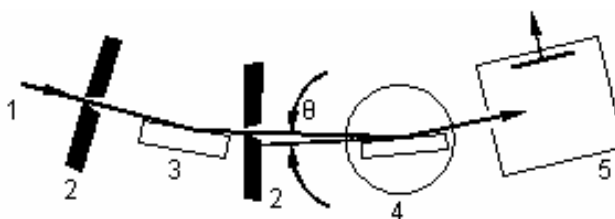


Рис. 5.19. Схема определения критического угла полного внешнего отражения рентгеновских лучей: 1 – пучок рентгеновского излучения; 2 – щель; 3 – кристалл монохроматор; 4 – зеркало (т.е. образец); 5 – счетчик



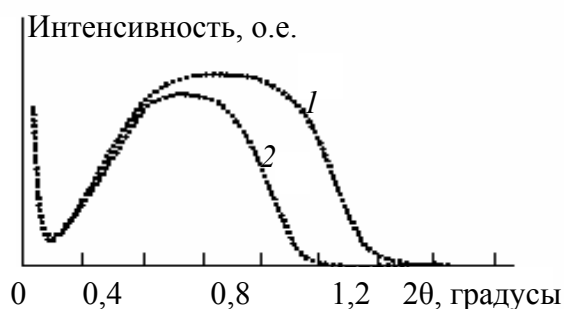


Рис. 5.20. Кривые отражения рентгеновского излучения от поверхности пленки на зеркальной подложке кремния: 1 – термическое осаждение Au в вакууме (кристаллический слой, эталон); 2 – лазерное осаждение Au при  $P(\text{O}_2) = 93,3$  Па (аморфный слой) [219]

Аморфные конденсаты золота имели высокое значение электросопротивления  $R$ , что является естественным следствием изменения атомной координации и понижения плотности. Измерения  $R$  проводили непосредственно в испарительной камере после осаждения исследуемого слоя на подложках слюды (фторфлогопит) с пленочными контактами (Au). В исходном состоянии значение удельного электросопротивления  $\rho$ , аморфной фазы составляло 0,1–0,5 Ом·м, что скорее характерно для полупроводниковых материалов, чем для металлов (табличное значение для массивного золота при комнатной температуре =  $2,45 \cdot 10^{-8}$  Ом·м [182]). Постконденсационный отжиг пленок в вакууме проводили со скоростью нагрева 4–10 К/мин. Он приводил к восстановлению электропроводности за счет перехода пленки из аморфного в кристаллическое состояние. Кривые зависимости  $\rho$  от температуры  $T$  для ряда конденсатов золота, полученных при различных давлениях кислорода, показаны на рис. 5.21. По оси ординат отложено приведенное электросопротивление  $R_T/R_{293}$ , где  $R_T$  – сопротивление пленки при температуре  $T$ , а  $R_{293}$  – сопротивление при комнатной температуре той же пленки после отжига. Кривая 1 построена для пленки, осажденной на слюде при давлении  $10^{-3}$  Па и температуре подложки 293 К. С увеличением температуры сопротивление слабо возрастает. Кривая 2 иллюстрирует процесс структурной релаксации поликристаллической пленки, осажденной при  $P(\text{O}_2) = 75$  Па. Кривая 3 – температурную зависимость электросопротивления аморфной пленки, осажденной при  $P(\text{O}_2) = 110$  Па.

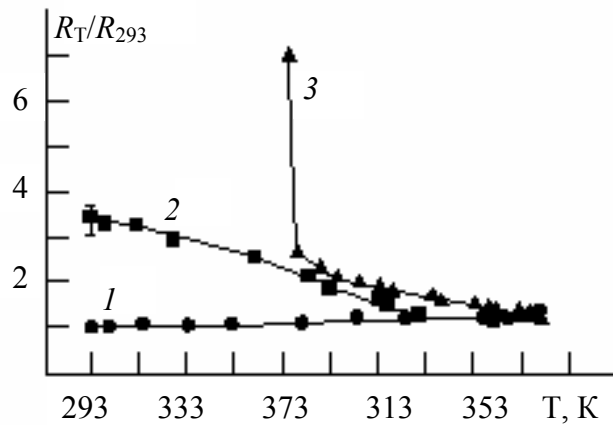


Рис. 5.21. Температурная зависимость электросопротивления пленок золота, осажденных в вакууме и в атмосфере кислорода: 1 – осаждение при  $P = 10^{-3}$  Па; 2 – осаждение при  $P(\text{O}_2) = 75$  Па; 3 – осаждение при  $P(\text{O}_2) = 110$  Па

В области температур, предшествующих кристаллизации аморфного слоя, электросопротивление  $R$  уменьшалось с ростом  $T$ . Линейная зависимость  $R(T)$  показана на рис. 5.22. По этому графику в диапазоне температур от  $T_1 = 293$  К до  $T_2 = 347$  К был определен температурный коэффициент электрического сопротивления (ТСК)  $\alpha_T$  [278]:

$$\alpha_{\phi} = \frac{1}{R_1} \left( \frac{R_2 - R_1}{T_2 - T_1} \right) = \frac{1}{R_1} \frac{dR}{dT}, \quad (5.11)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  есть соответственно электросопротивления при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Согласно (5.11),  $\alpha_T = -0,02 \text{ K}^{-1}$  (для массивного золота вблизи комнатной температуры  $\alpha_T = 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [278]).

Для определения температуры кристаллизации  $T_{\text{ак}}$  строили зависимость электросопротивления от температуры в координатах  $\lg(R_T/R_{293}) - 1000/T$  (рис. 5.23). Резкий излом на кривой, связанный с восстановлением металлической связи и ГЦК структуры, имел место при  $T_{\text{ак}} = 362$  К.

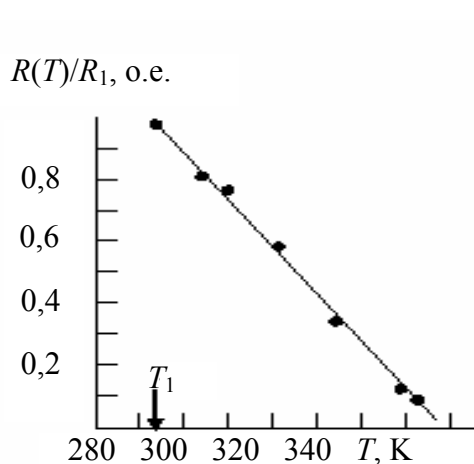


Рис. 5.22. Зависимость электросопротивления  $R(T)$  в предкристаллизационной области температур для аморфного конденсата, осажденного при  $P(\text{O}_2) = 110$  Па.  $R_1$  – электросопротивление аморфного слоя при комнатной температуре  $T_1 = 293\text{K}$

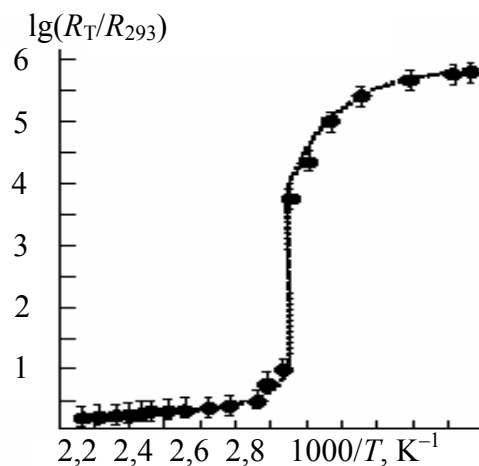


Рис. 5.23. Изменение электросопротивления аморфного конденсата при отжиге в момент кристаллизации (осаждение при  $P(\text{O}_2) = 110$  Па)

## 5.5. Структурные изменения при отжиге аморфизированных пленок

Аморфные среды, полученные импульсным лазерным испарением золота в газовой атмосфере, являются специфическими объектами, отличными от жидкого и кристаллического Au, по меньшей мере по таким параметрам, как растворимость газовых примесей, структура ближнего порядка, плотность и электропроводность. Это предопределяет весьма узкий температурный интервал перехода аморфная фаза – кристалл и высокую скорость превращения, что отличает его от кристаллизации мелкодисперсных сред. Временная зависимость электросопротивления  $R(t)$  в окрестности точки перехода аморфная фаза- кристалл показана на рис. 5.24. Изменение электросопротивления межэлектродного промежутка (заполненного аморфной фазой) на три порядка происходит за время  $\Delta t \leq 10$  с.

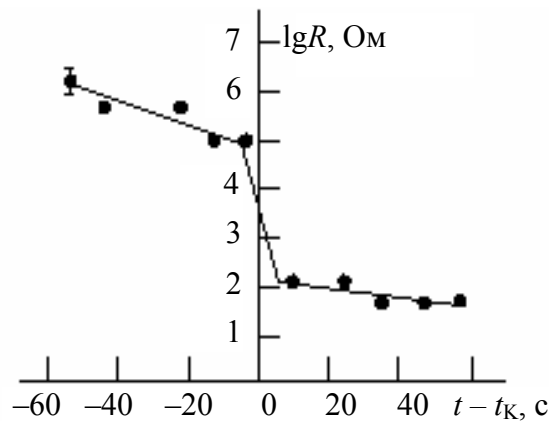


Рис. 5.24. Зависимость электросопротивления  $R(t)$  при отжиге аморфной пленки вблизи точки фазового перехода:  $t$  – текущее время;  $t_{\text{кр}}$  – момент времени кристаллизации

Структура закристаллизованной области показана на рис. 5.25. Отжиг проводили в вакууме на равномерно нагреваемой подложке непосредственно после осаждения пленки (в газовой атмосфере) при комнатной температуре. В исходном состоянии аморфная пленка была сплошной. Возникновение несплошностей после кристаллизации связано с большей плотностью кристаллической фазы. Коэффициент заполнения поверхности золотом на рис. 5.25 составляет 88 %, что хорошо коррелирует с найденным значением  $\Delta\rho/\rho$ . Электронографические исследования показали, что единственным продуктом реакции кристаллизации является чистое золото с нормальной ГЦК решеткой. Никаких новых фаз и структур зарегистрировано не было. Газовые примеси, стабилизирующие аморфное состояние, после превращения выделяются в вакуум или остаются в золоте в виде пузырьков, расположенных преимущественно по границам зерен.

Зная время превращения  $t$  (рис. 5.24) и плотность зерен новой фазы на поверхности подложки, можно оценить скорость тангенциального роста зерен  $V_{\text{т}}$ . Для этого использовали формулу Н.А. Колмогорова, видоизмененную для случая двумерной (плоской) кристаллизации [279], поскольку толщина пленки  $d$  на много порядков меньше линейных размеров в плоскости пленки.

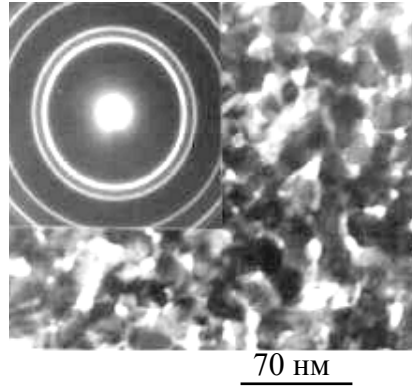


Рис. 5.25. Микроструктура закристаллизовавшейся пленки золота в результате равномерного термического отжига на подложке. Исходному состоянию соответствует аморфный слой, осажденный лазерным распылением Au при  $P(\text{O}_2) = 110 \text{ Па}$

Закристаллизованная к моменту времени  $t$  площадь пленки  $S$  равна:

$$S_t = S_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \int_0^t J(\zeta) S(R(\zeta, t)) d\zeta \right] \right\}, \quad (5.12)$$

где  $J(\zeta)$  – скорость образования центров кристаллизации;  $S_0$  – площадь пленки;  $\zeta$  – текущее время (переменная интегрирования);  $S(R) = CR^2$  – площадь зародыша радиуса  $R$ ,  $C$  – константа формы. Для плоских зародышей в форме круга, растущих со скоростью  $V_\tau$ ,  $R(\zeta, t) = V_\tau(t - \zeta)$  и  $S(R(\zeta, t)) = \pi V_\tau^2(t - \zeta)^2$ . В этом случае формула (5.12) приобретает вид:

$$\eta = 1 - \exp \left[ - \int_0^t J(\zeta) \pi V_\tau^2(t - \zeta)^2 d\zeta \right], \quad (5.13)$$

где коэффициент заполнения поверхности кристаллической фазой  $\eta = S_t/S_0$ . При стационарной скорости зарождения ( $J(\zeta) = \text{const}$ ) после интегрирования (5.13) получаем:

$$\eta = 1 - \exp \left( - \frac{\pi J V_\tau^2 t^3}{3} \right). \quad (5.14)$$

Для значений  $\eta \approx 0,88$ ;  $J = 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  и  $t \approx 10 \text{ с}$ , определенных по электронным микрофотографиям и графику  $R(t)$ , согласно (5.14), при температуре кристаллизации линейная скорость роста зерен в плоскости подложки  $V_\tau \approx 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мкм/с}$ .

Оценочное значение  $V_\tau$  по порядку величины соответствует так называемый «нормальной» кристаллизации [280, 281]. Высокая скорость

превращения при этом достигается не за счет  $V_\tau$ , а за счет высокого значения частоты зарождения новой фазы. Тепловая энергия, выделяемая в процессе перестройки, равномерно распределяется по площади пленки и отводится в подложку. При определенных условиях может быть реализован иной тип превращения, так называемая «ударная» («взрывная») кристаллизация. Ее наблюдали в низкотемпературных конденсатах ряда металлов [231], в аморфных пленках сурьмы [282], а также в слоях двуоксида кремния и оксинитрида кремния [280, 281]. В случае ударной кристаллизации скорость перемещения фронта  $V_\tau$  на несколько порядков выше, чем в случае нормальной кристаллизации, и определяется величиной температуропроводности  $\chi$  аморфной фазы ( $V_\tau \sim \chi/L$ , где  $L$  – линейный размер области ударной кристаллизации). Установлено, что подобный характер превращения может иметь место и при кристаллизации аморфизированных конденсатов Au, когда пленка находится в свободном состоянии, а кристаллизация инициируется локальным воздействием электронного луча. В этом случае взрывную кристаллизацию можно наблюдать непосредственно в микроскопе, концентрируя электронный луч на выбранном участке пленки. Типичный пример взрывной кристаллизации аморфной газонасыщенной пленки золота показан на рис. 5.26. Скорость движения фронта кристаллизации  $V_\tau \approx 20 \text{ мкм/с}$ . Зона взрывной кристаллизации характеризуется радиальным разрастанием кристаллов от центра локализации электронного луча и наличием концентрических швов, связанных с периодическим торможением фронта. Согласно [281], временные остановки могут быть вызваны снятием напряжений перед фронтом кристаллизации, поскольку уменьшение поля упругих напряжений протекает со скоростью звука, а движение фронта кристаллизации – со скоростью, контролируемой температуропроводностью.

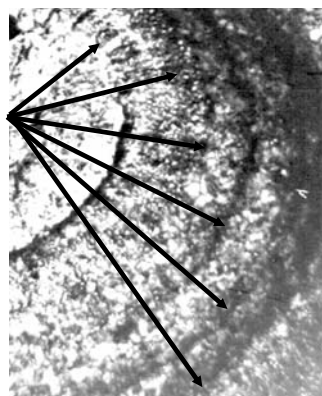


Рис. 5.26. Взрывная кристаллизация аморфной газонасыщенной пленки золота

Сопутствующие превращению изменения удельного объема и выделение теплоты кристаллизации вызывают разрывы и плавление участков пленки, что затрудняет детальное визуальное изучение процесса. Однако имеющиеся микроснимки позволяют констатировать присутствие промежуточной жидкой фазы золота между исходным аморфным и конечным кристаллическим состояниями. Микроструктура подобных участков пленки показана на рис. 5.27. Возникающий в процессе превращения тонкопленочный слой жидкости находится в состоянии сильного переохлаждения. Поэтому практически мгновенно он кристаллизуется.

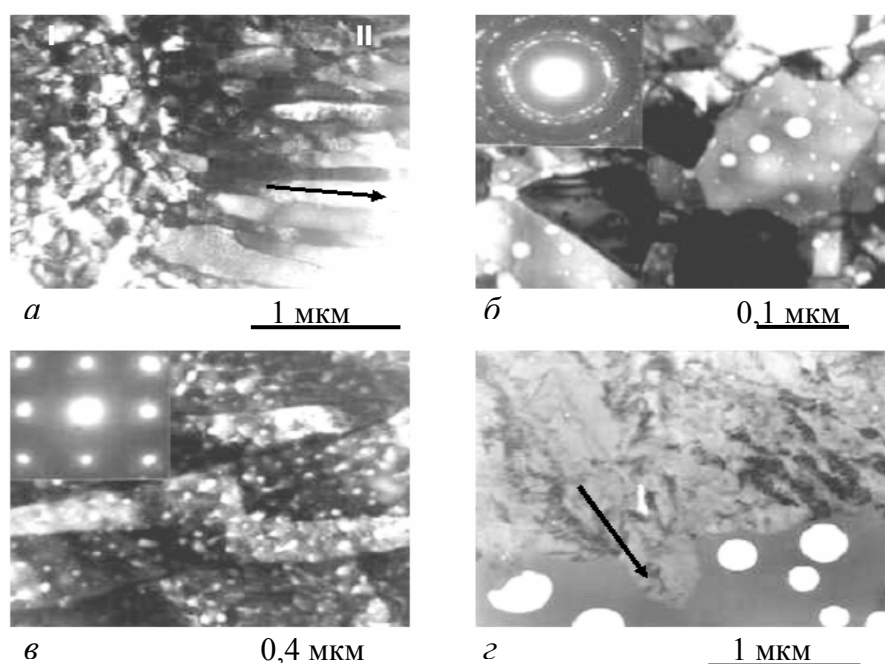


Рис. 5.27. Кристаллизация аморфных газонасыщенных пленок: *а* – центральная (I) и периферийная (II) зоны ударной кристаллизации золота (механизм А-Ж- К); *б* – выделение пузырьков газа в зернах золота зоны I; *в* – ленточные кристаллы золота зоны II; *з* – выделение пузырьков кислорода и изменение их формы при кристаллизация пленки селена (механизм А – К). Стрелкой отмечено направление движения фронта кристаллизации пленки

Поскольку газовые примеси, присутствующие в аморфном слое, не растворимы ни в жидкой, ни в кристаллической фазе золота, они выделяются в виде газонаполненных пузырьков. После кристаллизации жидкой фазы возникают зоны с различной структурой зерна Au. Прослеживается качественная аналогия структуры закристаллизованного участка пленки со

структурой литого слитка [283]. Периферийная зона I (рис. 5.27, б) содержит вытянутые в плоскости пленки ленточные кристаллы. Их большие оси ориентированы по  $\langle 100 \rangle_{\text{Au}}$  и совпадают с направлением теплоотвода при кристаллизации расплава. Движущийся фронт кристаллизации (ФК) частично отталкивает газовые пузырьки в сторону жидкой фазы. Поэтому распределение пузырьков вдоль оси роста ленточного зерна Au оказывается неоднородным: периферийная область обеднена газовыми пузырьками. Захваченные пузырьки часто оказываются вытянутыми в направлении движения ФК и преимущественно расположены внутри зерен Au. Центральная зона II содержит практически равноосные (в плоскости пленки) зерна, также обогащенные газовыми пузырьками. Равноосность зерен Au и округлая форма газовых пузырьков предполагают отсутствие направленного движения ФК в плоскости пленки.

### **5.6. Образование и кристаллизация аморфизированных конденсатов**

Проведенные исследования показали, что образование аморфных конденсатов при лазерном распылении Au в газовой среде удовлетворительно описывается схемой, приведенной на рис. 5.3. Однако роль газовой среды не сводится к чисто механическому подавлению диффузии атомов и кластеров Au по поверхности роста. Поскольку газовые примеси (кислород или аргон) совершенно нерастворимы в золоте (в равновесном его состоянии, как жидком, так и кристаллическом), то все же, будучи внедренными в растущий слой, они коренным образом изменяют его структуру. Атомы аморфного конденсата приобретают координацию, не свойственную ни жидкой, ни кристаллической фазе. В этом смысле можно говорить о стабилизирующей роли аморфного состояния газовыми примесями. насыщение конденсата газом обеспечивает специфика метода импульсного лазерного испарения. Это, в первую очередь, повышение адсорбционной активности путем диссоциации и ионизации газовых молекул, а также высокие мгновенные скорости конденсации, обеспечивающие замуровывание газовых примесей в пленке. Кроме того, газовая среда в испарительной камере является весьма эффективным теплоносителем: энергообмен между газом и паром золота инициируют частичное образование некристалличе-



ских кластеров в объеме вблизи поверхности подложки.

Полученные экспериментальные данные о свойствах и структуре аморфных газонасыщенных конденсатов золота непротиворечиво укладываются в рамки конгломератной модели НТС, близкой к поликластерной [284]. Модель конгломератной структуры показана на рис. 5.28. Области локального упорядочения *1* – локально регулярные кластеры (ЛРК), разделены трехмерными областями локального беспорядка (заштрихованная область *2*), которые наиболее полно обогащены газовыми примесями. Атомы золота в областях ЛРК (практически не содержащих примесей газа) упорядочены в том смысле, что любой из них находится в объеме тригональной дипирамиды симметрии  $D_3$  [257]. Проведенный анализ атомных конфигураций в области ближнего порядка (табл. 5.1) служит тому подтверждением. Наличие рыхлых газосодержащих границ *2* позволяет объяснить низкие значения плотности и электропроводности конденсата.

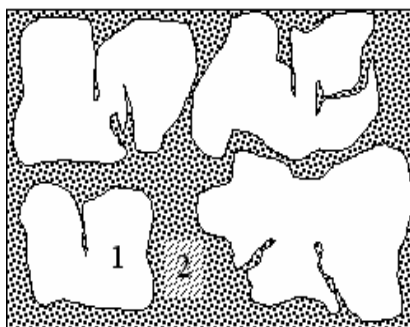


Рис. 5.28. Конгломератная структура аморфизированного конденсата золота:  
*1* – области локального упорядочения (ЛРК); *2* – трехмерные области локального беспорядка, обогащенные газовыми примесями [262]

Стабилизированные газовыми примесями, аморфные лазерные конденсаты золота являются метастабильными структурами. При повышении температуры выше  $T_{ак}$ , они закристаллизовываются. Имеющиеся литературные данные показывают, что этот процесс может иметь многостадийный характер, включающий появление ряда промежуточных метастабильных кристаллических фаз [285–287]. Как правило, переход реализуется из аморфной фазы непосредственно в кристаллическую (механизм кристаллизации А – К) по одной из следующих схем [211].

1. Полиморфная кристаллизация. В этом случае аморфное вещество переходит в кристаллическое без всякого изменения концентрации. Такая

реакция характерна для чистых элементов или химических соединений.

2. Преимущественная кристаллизация. Одна из кристаллических фаз первой выделяется из аморфной матрицы, которая обедняется элементами, входящими в ее состав. Может быть достигнуто метастабильное равновесие выделившейся кристаллической фазы с аморфной матрицей. Последняя также может закристаллизоваться по одной из приведенных схем.

3. Эвтектическая кристаллизация. Путем скачкообразной реакции две фазы кристаллизуются одновременно. Концентрация элементов остается одинаковой по обе стороны фронта реакции. На самом фронте реакции два компонента разделяются на две фазы.

Менее распространенный механизм кристаллизации А-Ж-К (аморфная фаза – жидкость – кристалл) наблюдали Чоу и Тэрнбалл [287] при изучении быстро охлажденного аморфного сплава  $\text{Pd}_{74}\text{Au}_8\text{Si}_{18}$ . Превращение происходило с участием жидкой фазы по схеме: аморфное состояние  $\rightarrow$  переохлажденная жидкость  $\rightarrow$  фазовое расслоение на две жидкости  $\rightarrow$  два кристалла. В этом случае метастабильным состоянием, ближайшим к аморфному, оказывается кристаллическое, а не жидкое состояние. Нельзя не отметить прямую аналогию между двумя механизмами кристаллизации аморфной фазы А-К и А-Ж-К и между двумя механизмами конденсации вещества при вакуумном напылении: П-К (пар – кристалл) и П-Ж-К (пар – жидкость – кристалл) [2]. В обоих случаях реализуется правило ступенчатых переходов Оствальда [288], согласно которому система переходит из менее стабильного в конечное стабильное состояние не сразу, а через ту фазу, для образования зародышей которой требуется наименьшая работа.

Таблица 5.2 – Параметры ближнего порядка для различных состояний Au

№ п/п	Состояние	$R_1$ , нм	$N_1$	Источник
1	Аморфизированное	0,264	4	[244]
2	Жидкое	0,285	10,3	[251]
3	Кристаллическое	0,2875	12	[251]

Примечание:  $R_1$  – радиус первой координационной сферы;  $N_1$  – первое координационное число

Подобная ситуация имеет место и при кристаллизации аморфизированных пленок золота. Наличие жидкой фазы в момент превращения было установлено методами электронной микроскопии: реализуется механизм А-Ж-К. Как следует из табл. 5.2, структура жидкой фазы Au оказывается ближе к структуре амортизированной пленки, чем структура кристалла. Образовавшаяся жидкость оказывается в состоянии сильного переохлаждения и мгновенно кристаллизуется. Выделяющаяся теплота перехода идет на поддержание реакции взрывной кристаллизации. Схема протекания реакции кристаллизации аморфизированного Au по механизму А-Ж-К и показана на рис. 5.29. Начало реакции сопровождается расслоением среды на газообразную и жидкую фазы, поскольку газовые примеси в жидком золоте не растворимы. Области ЛРК приобретают жидкоподобную структуру и коалесцируют между собой; пограничные трехмерные области локального беспорядка становятся источниками формирования газонаполненных пузырьков. Переохлажденная жидкая фаза кристаллизуется с образованием зерен Au с естественной ГЦК решеткой (полиморфная кристаллизация из жидкой фазы).

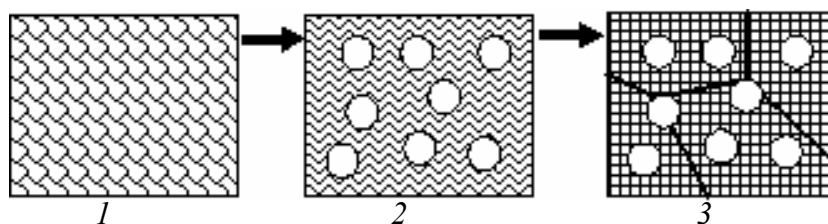


Рис. 5.29. Схема кристаллизации аморфизированного конденсата золота по механизму А-Ж-К: 1 – аморфный газонасыщенный конденсат; 2 – расслоение на переохлажденную жидкость и газообразную фазы; 3 – кристаллизация жидкости

## Глава 6

### СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ, ОСАЖДЕННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИСПАРИЕНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Процессы структурообразования в конденсируемых слоях в значительной степени зависят от способности металлов к хемосорбции газовых примесей испарительной камеры. Интенсивность хемосорбции  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и других газов на пленках благородных металлов при температурах, близких к комнатной, сравнительно низка ввиду слабого химического сродства между металлом и газом. Как было показано в предыдущих главах, при периодическом импульсном лазерном распылении благородных металлов структура и фазовый состав конденсата остаются постоянными в весьма широком диапазоне давлений  $P(O_2)$ . Химическое сродство переходных 3d-металлов к кислороду и другим газовым примесям значительно выше, вследствие чего они являются более эффективными адсорбентами. При хемосорбции происходит перераспределение электронов между атомами газа и металла. Например, в случае Co и Fe захват электрона при хемосорбции приводит к заполнению свободного места на внутренней 3d оболочке.

Способность металлов к хемосорбции иллюстрирует табл. 6.1 (составлена по данным [289]). Согласно таблице, при осаждении пленок переходных металлов из молекулярного или пароплазменного потока следует ожидать значительно большую чувствительность процессов структурообразования к наличию газовых примесей в испарительной камере. Многочисленные исследования таких пленок, осажденных из непрерывного молекулярного потока (термическое или электронно-лучевое испарение), подтверждают это положение. Формирование неравновесных кристаллических и аморфных структур в тонких слоях на начальных стадиях осаждения может быть не только следствием проявления размерного фактора, но и следствием неконтролируемого захвата газовых примесей и образования фаз внедрения [145, 290].

Таблица 6.1 – Хемосорбционная способность металлов

Адсорбент	Адсорбат				
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Au	–	–	–	–	
Ag	–	–	+	–	
Pd	+	–	+	+	–
Co	+	–	+	+	+
Fe	+	–	+	+	+
Cr	+	+	+	+	+

Примечание: «–» адсорбция не обнаружена; «+» адсорбция имеет место

Исследования структурообразования пленок переходных металлов при импульсном лазерном испарении весьма малочисленны и неполны. Поэтому целью данного раздела явилось исследование механизма формирования и структурных релаксаций при отжиге пленок ряда переходных 3d металлов, осажденных импульсным методом из ЛЭП, в ходе которого может происходить захват газа. Необходимо выяснить роль дискретности поступления вещества на подложку, а также двоякую роль высокоэнергетичных ионов плазмы, которые, с одной стороны, способствуют усилению адсорбции газовых примесей (путем ионизации), а с другой – способствуют очистке ростовой поверхности путем ее частичного распыления.

### 6.1. Конденсаты кобальта

В массивном состоянии при комнатной температуре устойчива гексагональная модификация  $\alpha$ -Co (структурный тип A3) с периодами  $a = 0,2507$  и  $c = 0,4069$  нм. Переход в кубическую ГЦК модификацию  $\beta$ -Co (структурный тип A1;  $a_0 = 0,3544$  нм) носит мартенситный характер и происходит при температуре, превышающей 723 К [291]. Структура и фазовый состав Co в тонкопленочном состоянии изучены достаточно полно лишь для метода тер-

мического испарения (ТИ) в вакууме [145, 292–294]. В пленках превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  Со сохраняет мартенситный характер вплоть до температуры рекристаллизации. Температуры начала и конца превращения зависят от толщины пленки и размера зерна [292, 293]. Зависимость фазового состава пленок от типа подложки показана в [295]. При конденсации Со на углеродных пленках при 293 К образовывалась низкотемпературная  $\alpha$ -фаза, тогда как на (001) NaCl наблюдался двухфазный ( $\alpha + \beta$ ) состав. В последнее время методом молекулярно-лучевой эпитаксии на (110) GaAs синтезирована новая метастабильная ОЦК модификация Со с параметром решетки  $a_0 = 0,2827$  нм [296]. Наличие полиморфных модификаций, а также склонность ростовой поверхности хемосорбировать кислород (теплота диссоциативной адсорбции  $Q = 478$  кДж/моль [264]) инициирует стабилизацию при комнатной температуре аморфного состояния пленки Со на начальных стадиях роста с последующим формированием оксидной фазы СоО [293]. Аморфное состояние Со на всех стадиях роста пленки может быть стабилизировано при криогенных методах конденсации пара ( $T_{\text{п}} < 20$  К) [297, 298]. В области лазерного испарения Со известны работы [51, 53], где пленки осаждали в импульсном режиме, близком к нашему. Показано, что сплошность в пленках достигается при меньших толщинах по сравнению с методом ТИ. При температуре подложки  $T_{\text{п}} = 423$  К формируется высокотемпературная  $\beta$ -фаза; при  $T_{\text{п}} \approx 573$  К фиксировали появление  $\alpha$ -фазы.

Данные об исследованиях влияния газовой среды на рост пленок Со из ЛЭП в настоящее время отсутствуют. Поэтому цель настоящего подраздела работы состояла в следующем. 1. Исследовать зависимость структуры и фазового состава пленок от режима лазерного испарения Со в вакууме. 2. Изучить влияние нейтральной (Ar) и активной (O<sub>2</sub>) газовой среды на рост пленок. 3. Установить виды структурных релаксаций при отжиге конденсатов.

Мишени Со испаряли в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Па в следующих режимах: термическое испарение (скорость роста пленки  $V \approx 0,5$  нм/с); лазерное испарение одиночным импульсом миллисекундной длительности (МИ) и лазерное испарение импульсами наносекундной длительности с частотой следования  $\nu = 12,5 - 50$  с<sup>-1</sup>. Подложками служили монокристаллы KCl ориентации (001) и аморфные пленки углерода при комнатной температуре. При испарении Со одиночным импульсом излучения рубинового лазера

(режим МИ) на (001)KCl конденсировалась поликристаллическая пленка со специфической вермикулярной морфологией (рис. 6.1, *а*).

Расшифровка соответствующей электронограммы показала, что в образце одновременно присутствуют  $\alpha$  и  $\beta$  фазы. Дополнительные линии на электронограмме были идентифицированы нами как отражения от плоскостей гидроксида кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [299] (рис. 6.1, *б*). В том случае, когда Co конденсировали на аморфный углерод, отражения  $\text{Co}(\text{OH})_2$  на электронограммах отсутствовали. При термическом испарении Co фазовый состав был аналогичен составу пленок при лазерном испарении в режиме МИ, хотя специфическая вермикулярная структура не возникала (рис.6.1, *в*).

Идентичность фазового состава (присутствие  $\alpha$  и  $\beta$  фаз) при осаждении в режимах ТИ и МИ является следствием того, что в обоих случаях конденсация осуществляется из молекулярного потока. В этом смысле режим МИ аналогичен режиму ТИ, хотя скорости осаждения отличаются на несколько порядков (в режиме МИ  $V_1 \approx 10^4$  нм/с;  $d_1 \approx 50$  нм). Это согласуется с тем положением, что при ТИ фазовый состав зависит не столько от толщины и условий получения пленки, сколько от размеров кристаллов: по достижению критического размера  $D^*$ , зависящего от температуры, частицы ГЦК фазы переходят в ГПУ фазу [295].

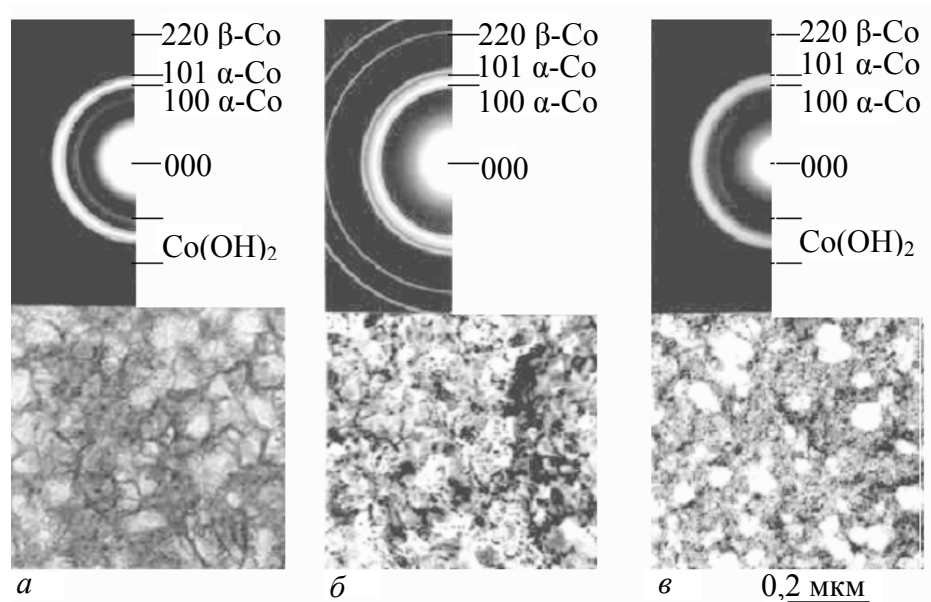


Рис. 6.1 Структура пленок Co, осажденных на (001) NaCl при комнатной температуре: *а* – испарение одиночным импульсом излучения рубинового лазера; *б* – то же после рекристаллизации; *в* – термическое испарение

Иная ситуация имеет место при конденсации Со в режиме НИ, когда осаждение потока происходит дискретными порциями. В этом случае на подложках обоих типов формировались аморфные слои (рис. 6.2). Конденсат, осажденный на (001) КСl, имел вермикулярную морфологию. Наряду с аморфным Со он содержал также кристаллический  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . На подложках из аморфного углерода гидроксид кобальта не образовывался. Сопоставляя полученные данные, можно заключить, что наличие вермикулярной структуры связано с формированием гидроксида  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в том случае, когда подложками служат кристаллы ЩГК. В этом случае имеет место взаимодействие Со с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированными на подложке или в процессе отделения пленки.

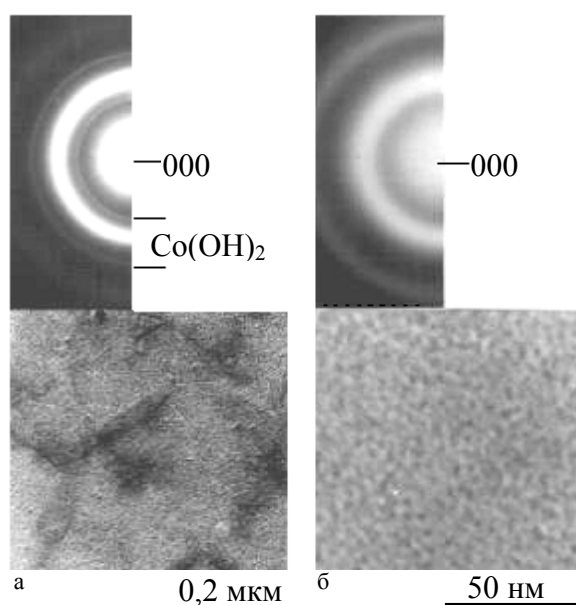


Рис. 6.2. Пленки Со, осажденные лазерным испарением в режиме импульсов наносекундной длительности ( $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$ ): *а* – осаждение на (001) КСl; *б* – осаждение на аморфный углерод при комнатной температуре подложки.  
 $P = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$

Для устранения возможных артефактов, связанных со взаимодействием осадка Со с воздушной атмосферой и влагой (при разгерметизации испарительной камеры и препарировании образцов для электрической микроскопии), были проведены исследования структурообразования в режиме осаждения НИ методом «in situ». Конденсацию проводили на тонкие пленки аморфного углерода непосредственно в колонне электронного



микроскопа ЭМ-100 БЛ [300], оснащенного лазерным испарительным модулем и дополнительным насосом типа НМДО (г. Кишинев, ЦАМ АН Молдавии). При использовании излучателя ИЗ-25-1 инфракрасного диапазона мгновенная скорость конденсации  $V_1$  составляла значение  $\sim 10^3$  нм·с<sup>-1</sup>.

Методика "in situ" позволяла не только устранять возможные артефакты, но и следить за структурными и фазовыми изменениями пленки в процессе конденсации. Показано, что аморфная структура сохранялась во всем исследованном интервале толщин (до 30 нм) и времени осаждения. Установлена зависимость фазового состава пленки от частоты следования импульсов  $\nu$ . При  $\nu = 12,5$  с<sup>-1</sup> и 25 с<sup>-1</sup> формировался аморфный конденсат. При  $\nu = 50$  с<sup>-1</sup> пленка была двухфазная: присутствовали фазы аморфного Со и кристаллического оксида СоО.

Высокий уровень фазовой неравновесности лазерных конденсатов Со, связанный с метастабильным аморфным состоянием, можно объяснить присутствием в конденсируемом потоке ЛЭП высокоэнергетичных частиц с энергией 100–1000 эВ. Их торможение в слое конденсата инициирует возникновение «тепловых пиков» – локальных возбуждений с временем жизни  $10^{-12} - 10^{-11}$  с [51]. При этом в областях, содержащих  $10^2 - 10^3$  атомов, локальное повышение температуры может достигать  $\sim 10^4$  К. При большой скорости охлаждения образовавшаяся разупорядоченная область не успевает релаксировать к равновесному кристаллическому состоянию (эффект закалки). Наличие неконтролируемых примесей (например, кислорода), инициирующих возникновение полиморфных межатомных связей, также способствует стабилизации НТС.

Исследование структурообразования при лазерном распылении Со в газовой среде проведено аналогично случаю золота при его распылении в атмосфере аргона и кислорода (параграф 5.2). Результаты представлены в табл. 6.2. С увеличением давления газа происходит изменение структуры и фазового состава пленки. В инертной среде Аг аморфная структура Со сохраняется до давления  $P(\text{Ar}) \approx 1,2 \cdot 10^{-1}$  Па. При  $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Па} \leq P(\text{Ar}) \leq 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$  конденсируется оксид СоО. Электронограмма подобной пленки показана на рис. 6.3, а.

В среде кислорода при низких давлениях конденсируется аморфный Со, а при высоких – поликристаллический монооксид СоО. При  $P(\text{O}_2) \approx 2 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$

конденсируется оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с периодом кубической решетки  $a_0 = 0,8138$  нм (согласно ASTM 9-480  $a_0 = 0,8084$  нм). Обнаружена корреляция структуры конденсата с величиной тока  $J$  на двойной электрический зонд, в области конденсации ЛЭП (рис. 6.3, в). При  $P \leq 10^{-1}$  Па формируется аморфная структура  $\text{Co}$ ; в этой области  $J = J_0$ . Область начала образования оксидов совпадает с резким возрастанием тока  $J$ .

Таблица 6.2 – Лазерное испарении  $\text{Co}$  в газовых средах (режим НИ)

Давление газа, Па	Структура и фазовый состав	
	Аргон	Кислород
$9,3 \cdot 10^{-4}$	аморфный	аморфный
$4,0 \cdot 10^{-2}$	аморфный	аморфный
$1,2 \cdot 10^{-1}$	аморфный	аморфный
$1,3 \cdot 10^{-1}$	поликрист. $\text{CoO}$	—
$2,0 \cdot 10^{-1}$	поликрист. $\text{CoO}$	поликрист. $\text{Co}_3\text{O}_4$
7,6	поликрист. $\text{CoO}$	поликрист. $\text{CoO}$

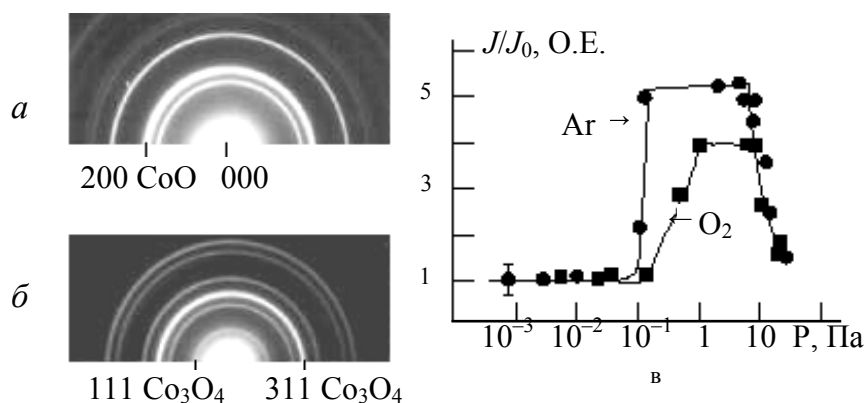


Рис. 6.3. Осаждение  $\text{Co}$  в газовой среде ( $\nu = 25$  Гц): *а* – образование  $\text{CoO}$  в среде аргона ( $P(\text{Ar}) = 1,4 \cdot 10^{-1}$  Па); *б* – образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в среде Кислорода ( $P(\text{O}_2) = 2,1 \cdot 10^{-1}$  Па); *в* – зависимость тока на двойной электрический зонд от давления газа  $P$  в испарительной камере

Сопоставление приведенных результатов с аналогичными данными для золота позволяет выделить как общие, так и отличительные черты процесса формирования пленки. Общность состоит в том, что изменение режима истечения пароплазменного потока с ростом давления газа сопровождается резким возрастанием тока на ДЭЗ и приводит к изменению фазового состава конденсата. Однако, в случае золота с ростом  $P$  происходит переход от кристаллических к аморфным газонасыщенным структурам. При испарении  $Co$  формируются оксидные фазы в кристаллическом состоянии. Подобное отличие в процессах структурообразования следует отнести к разной способности окисления. Золото непосредственно не взаимодействует с кислородом. Тепловой эффект образования  $Au_2O_3$   $\Delta H^0_{обр} = -12,9$  кДж/моль [303], что меньше энергии диссоциации молекул  $O_2$ , равной 493,57 кДж/моль. Поэтому газонасыщенные конденсаты золота оказываются устойчивыми в широком интервале концентраций  $C(O_2)$ . В случае кобальта, когда  $C(O_2)$  выше критической, образуется монооксид  $CoO$  ( $\Delta H^0_{обр} = -239$  кДж/моль) или оксид  $Co_3O_4$  ( $\Delta H^0_{обр} = -887$  кДж/моль), поскольку такая реакция термодинамически выгодна и выделяющееся тепло инициирует кристаллизацию конденсата. По данным электронной микроскопии оксидная пленка является поликристаллической (табл. 6.2).

Влияние газовой среды (в том числе и остаточной атмосферы) на тенденцию к образованию НТС сильнее проявляется при лазерном распылении мишени в режиме наносекундных импульсов. В одинаковых вакуумных условиях в режиме НИ формируется аморфный конденсат  $Co$ , а в режиме МИ – поликристаллический. В режиме импульсов миллисекундной длительности время конденсации одной порции вещества  $t_1 \approx \tau_n$ . Считая, что пленка  $Co$  толщиной  $h = 20$  нм сформировалась за время  $t_1 \approx 1,2$  мс, находим мгновенную скорость конденсации  $V_1 \approx 1,7 \cdot 10^4$  нм  $s^{-1}$ . Тогда время осаждения монослоя кобальта  $t_m$  составляет  $\sim 1,8 \cdot 10^{-5}$  с (толщина монослоя  $d_m \sim 0,3$  нм). Длину диффузионного перемещения  $X_s$  адатома  $Co$  по поверхности подложки можно оценить как:

$$X_s = \sqrt{D_{sm}^t} . \quad (6.1)$$

При  $T = 293$  К и энергии активизации  $Q_s = 0,25$  эВ коэффициент поверхностной диффузии  $D_s \sim 10^{-7}$   $cm^2/s$  [304]. Оценка по формуле (6.1) дает

значение  $X_s \sim 14$  нм, что составляет 44 монослоя Со. Это показывает возможность неограниченной поверхностной миграции атомов, способствующих формированию поликристаллического (а не аморфного) конденсата (рис. 6.1, *а* и *б*).

Рассмотрим влияние на рост пленки остаточной атмосферы испарительной камеры на примере кислорода. За время  $t_m$  степень покрытия  $\theta_s$  поверхности растущего конденсата физически сорбированными молекулами  $O_2$  можно оценить из выражения:

$$\theta_s = \frac{f_0 t_m P}{a_m \sqrt{2\pi m k T}} . \quad (6.2)$$

Здесь вероятность адсорбции  $f_0 = 1$ ; количество молекул, необходимое для образования одного монослоя газа на поверхности твердого тела  $a_m \approx 7,7 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  [305]; масса молекулы  $m = 5,3 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ ; постоянная Больцмана  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ . Тогда при  $P = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$  и  $T = 293 \text{ К}$  за время  $t_m = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  степень покрытия  $\theta_s$  составит  $\sim 3,8 \cdot 10^{-6}$  монослоя  $O_2$ , что практически не может влиять на рост пленки в режиме МИ.

Иная ситуация имеет место при частотном испарении Со импульсами наносекундной длительности. В этом случае  $t_1 \gg \tau_{и}$ .  $t_1$  можно оценить по формуле (1.7), причем, согласно [37], максимумам энергетического спектра ЛЭП соответствуют значения  $\epsilon_{\min} \approx 10 \text{ эВ}$  (нейтральные частицы) и  $\epsilon_{\max} \approx 100 \text{ эВ}$  (ионы). Тогда расчет при  $l \approx 2 \text{ см}$  дает для Со значение  $t_1 \approx 2 \text{ мкс}$ . При  $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$  пленка с  $d \approx 40 \text{ нм}$  конденсировалась при воздействии на мишень  $\sim 3 \cdot 10^4$  импульсов излучения. Одному импульсу соответствует конденсация слоя толщиной  $d_1 = 0,0014 \text{ нм}$ , что составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  монослоя Со. Расчет по формуле (6.2) показывает, что за время паузы между импульсами, равной  $\nu^{-1} = 0,04 \text{ с}$ , поверхность конденсации покрывается слоем кислорода порядка  $10^{-2}$  монослоя, который блокирует поверхностную миграцию атомов Со. За время импульса конденсации  $t_1$  на подложке осаждается  $\sim 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  атомов. При их равномерном распределении по поверхностным центрам конденсации, плотность которых на подложке  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , число атомов Со в островке порядка восьми. Кластеры такого размера не образуют кристаллическую решетку и в условиях подавленной поверхностной миграции остаются некристаллическими. Поскольку в лазер-

ной плазме присутствуют высокоэнергетичные электроны и ионы (до 1000 эВ), то следующий импульс конденсации очищает поверхность роста от адсорбированного газа и привносит новую порцию металла. В этом случае рост пленки происходит в условиях подавления поверхностной миграции адатомов, что приводит к формированию аморфного конденсата (рис. 6.2).

Описанный механизм роста не исключает частичного «замуровывания» кислорода и других примесей в растущей пленке, что также способствует ее аморфизации. С повышением давления (выше 1,2 Па) адсорбированный кислород уже не может быть удален с ростовой поверхности путем распыления ионами ЛЭП. Комплексы металл – кислород, образованные как на поверхности конденсируемого слоя, так и в осаждаемом потоке, являются источником формирования кристаллической оксидной пленки (табл. 6.2). Таким образом, НТС, формирующиеся в ходе лазерного осаждения кобальта, по своему химсоставу соответствуют промежуточному состоянию между чистым металлом и стехиометрическим оксидом.

Превращения, протекающие при отжиге, изучали с использованием методики «in situ» непосредственно в колонне электронного микроскопа путем прогрева участка пленки пучком электронов. В пленках, осажденных на (001)KCl одиночным импульсом лазерного излучения миллисекундной длительности, воздействие электронного луча инициировало процессы рекристаллизации кобальта и деструкции  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , что представлено на рис. 6.1 в и г. Распад  $\text{Co}(\text{OH})_2$  сопровождается структурной перестройкой, устраняющей вермикулярную морфологию пленки. Присутствие  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций Co сохраняется [306]. Исчезновение на электронограммах отражений от  $\text{Co}(\text{OH})_2$  также имело место при отжиге аморфных конденсатов, осажденных в режиме НИ на KCl. Такие конденсаты, имеющие вермикулярную морфологию, кристаллизовались с образованием поликристаллического Co  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций. Слои, осажденные на углеродных пленках, кристаллизовались по сферолитному типу (рис. 6.4, а).

Интенсивный прогрев пучком закристаллизованной пленки инициировал ее рекристаллизацию и окисление, сопровождающееся образованием  $\text{CoO}$ . На этой стадии в пленке начинался распад ее сплошности путем образования сквозных пор (рис. 6.4, б). Штрих – диаграмма структурных изменений при отжиге аморфной пленки, осажденной «in situ» ( $v = 12,5 \text{ с}^{-1}$ ), показана на рис. 6.4 в.

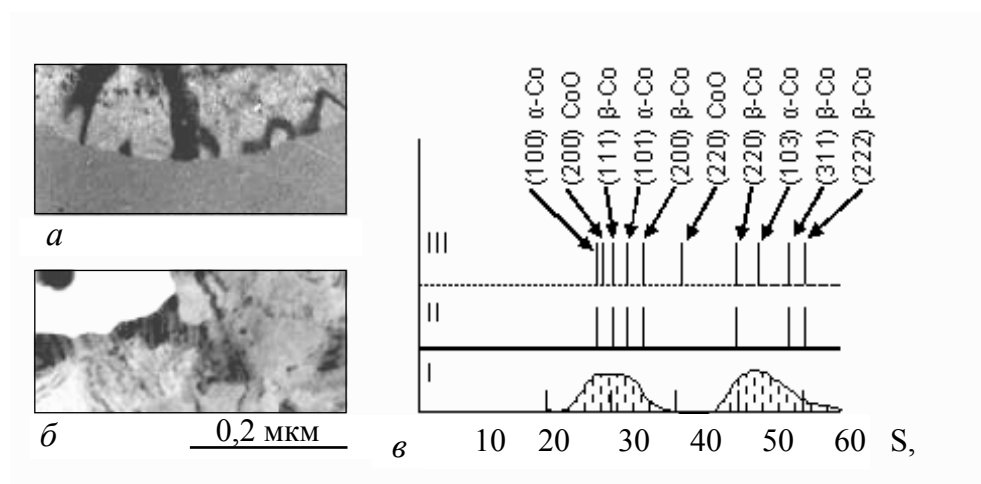


Рис. 6.4. Превращения при отжиге в вакууме аморфизированного Co: *a* – сферолитная кристаллизация на углеродной подложке; *б* – стадия рекристаллизации с окислением и нарушением сплошности пленки; *в* – штрих-диаграмма структурных изменений. I – исходная структура, II – стадия кристаллизации, III – стадия рекристаллизации

## 6.2. Конденсаты железа

Согласно этой диаграмме, положения отражений  $\alpha$  и  $\beta$  – Co соответствуют интервалам  $S$ , занимаемым гало аморфной пленки. На стадии II (кристаллизация Co) линии оксида отсутствуют. Поэтому образование оксида CoO на стадии III (рекристаллизация) следует отнести за счет взаимодействия пленки с атомами кислорода остаточной атмосферы в процессе отжига, а не с атомами, захваченными пленкой в процессе роста. Захваченный кислород приводит к образованию твердого раствора внедрения и способствует стабилизации высокотемпературной  $\beta$  – модификации при комнатных температурах.

Железу также присуще явление полиморфизма и более высокая по сравнению с кобальтом активность взаимодействия с газами, в частности, с кислородом. Теплота диссоциативной адсорбции кислорода на поверхности составляет – 534 кДж/моль [264], а стандартная энтальпия образования окислов  $\Delta H^0_{\text{обр}}$  изменяется от – 272,4 кДж/моль (для FeO) до – 1120 кДж/моль (для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [307]. При нормальном давлении до 1190 К стабильно  $\alpha$ -Fe с ОЦК решеткой ( $a_0 = 0,2866$  нм; пр. гр Im3m); в интервале 1190 – 1667 К стабильно  $\gamma$ -Fe с ГЦК решеткой ( $a_0 = 0,3656$  нм, пр. гр. Fm3m); а выше 1667 К существует  $\delta$ -Fe с решеткой ОЦК и  $a_0 = 0,2930$  нм. При высо-

ких давлениях, а также в результате легирования Fe примесями возможно образование  $\epsilon$ -Fe с решеткой ГПУ. Наличие полиморфных модификаций и высокая активность к захвату газовых примесей позволяют априори судить о характере структурообразования при импульсном распылении Fe – это склонность к аморфизации и образованию оксидных фаз.

Существование стабильного мессбауэровского изотопа  $^{57}\text{Fe}$  дает возможность применения методики ядерного гамма-резонанса (ЯГР) к исследованию лазерных конденсатов железа. Поэтому в качестве мишени для распыления использовали пластины железа, обогащенные на 95,54 % изотопом  $^{57}\text{Fe}$  [308]. Содержание примесей в мишени (по данным химического анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии) приведены в табл. 6.3 [261].

Таблица 6.3 – Массовая доля примесных элементов в мишенях ( $10^{-2}$  %)

Элементы	Мишень	
	Fe	Cr
B	0,04	–
Mo	3,45	–
Si	0,1	0,5
Al	0,2	0,6
Cr	0,17	–
Ni	–	0,5
Mg	0,1	–
Mn	0,01	–
Cu	1,0	0,3
Zn	2,0	–
C	6,6	0,9
Fe	–	0,8
S	–	0,3
N <sub>2</sub>	–	0,6
O <sub>2</sub>	–	0,3

Фазовый состав и структура конденсатов железа весьма чувствительны к режиму лазерного испарения и наличию газовой среды, в которой осуществляется перенос продуктов лазерной эрозии к подложке. При термическом испарении железа с повышением давления кислорода в испарительной камере от  $6 \cdot 10^{-3}$  до  $2,7 \cdot 10^{-2}$  Па в тонких пленках наблюдали переход от модификации  $\alpha$ -Fe к аморфизированной структуре [309]. Аморфные конденсаты Fe были получены при криогенных методах конденсации (температура подложки 4К) в

вакууме  $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  Па [310]. Образование аморфноподобных структур наблюдали и при лазерном испарении Fe. Так, в [31] железо распыляли импульсами излучения частотного  $\text{CO}_2$  лазера в вакууме  $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па. Наличие диффузного гало на электронограммах (подложка NaCl при комнатной температуре) свидетельствовало о том, что пленка либо аморфная, либо мелкодисперсная с размерами кристаллитов менее 10 нм. По виду мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в железе было сделано заключение, что пленка мелкодисперсная. Резонансный спектр в виде уширенного дублета (на что ссылаются авторы [31]) характерен для частиц оксидной фазы с размерами  $< 5$  нм [311].

При распылении Fe одиночным импульсом лазерного излучения миллисекундной длительности ( $E_1 \approx 100$  Дж,  $\tau_1 \approx 1,2$  мсек) достигали максимального значения плотности парового потока  $J_1$ . При этом мгновенная скорость роста пленки  $V_1 \approx 4 \cdot 10^4$  нм/с. Только в этом случае на подложках получали пленки железа ( $\alpha\text{-Fe}$ ). Пленки росли поликристаллическими как на ориентирующих монокристаллах, так и на аморфных подложках при комнатной температуре. Электронномикроскопическое изображение Fe, осажденного на (001) KCl в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па ( $J_1 \sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ), показано на рис. 6.5, а.

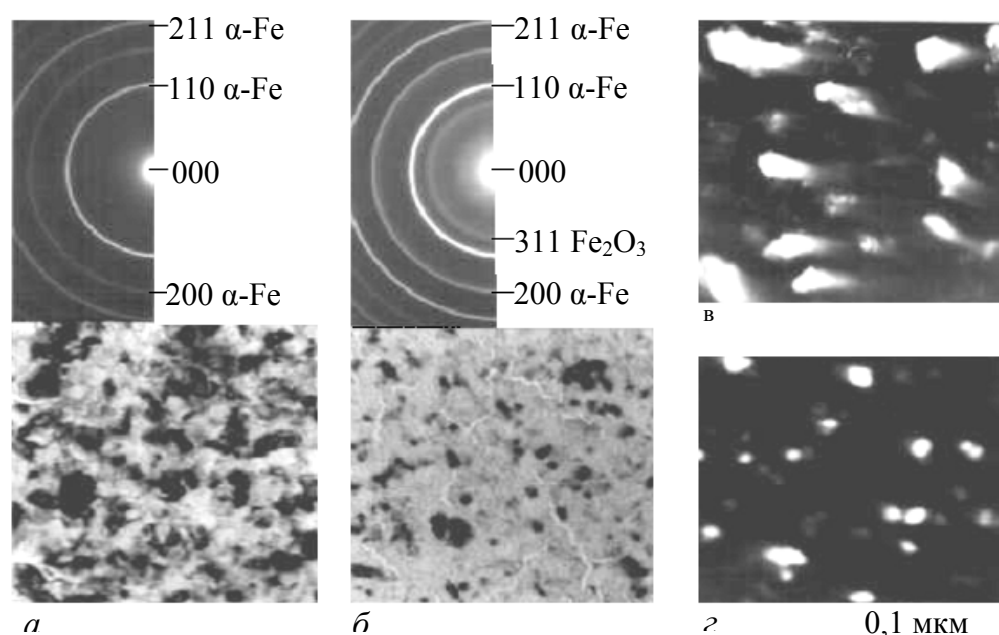


Рис. 6.5. Осаждение Fe одиночным импульсом лазерного излучения (режим МИ,  $E_1 = 100$  Дж,  $\tau_1 = 1,2$  мсек): а – плотность потока атомов  $J_1 = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; б –  $J_1 = 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; в, г – темнопольные изображения ( $g = 110$ ), соответствующие двум вышеприведенным значениям параметра  $J_1$



Пленки, осажденные в том же экспериментальном цикле при меньших значениях  $J_1$ , содержали следы оксидной фазы (вариации  $J_1$  проводили путем изменения расстояния мишень-подложка  $L$ ). Электронограмма и ЭМ изображения пленки  $\alpha$ -Fe с примесью кубической модификации  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис. 6.5, б ( $J_1 \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ). С уменьшением  $J_1$  содержание оксидной фазы возрастало, а размер зерен  $\alpha$ -Fe уменьшался. Наиболее отчетливо это проявлялось на темнопольных снимках в свете рефлекса  $\mathbf{g} = 110$  (рис. 6.5, в и г). Так, с уменьшением  $J_1$  от  $3 \cdot 10^{20}$  до  $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  средний размер зерна уменьшался от 0,06 до 0,03 мкм за счет увеличения доли оксидной фазы между зернами металла.

В режиме НИ лазерного излучения при  $P \leq 10^{-3}$  Па на ориентирующих и нейтральных подложках ( $T_{\text{п}} \approx 293$  К) формируются аморфные конденсаты железа, легированного кислородом (Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) [312, 313]. Их электронограммы приведены на рис. 6.6, а и б. Методом высокоразрешающей электронной микроскопии было показано, что микрокристаллы размером более 3 нм в таких пленках отсутствуют. В области давлений  $P \approx 5 \cdot 10^{-5}$  Па (безмасляный вакуум) формируются аморфные конденсаты Fe, слабо легированные кислородом.

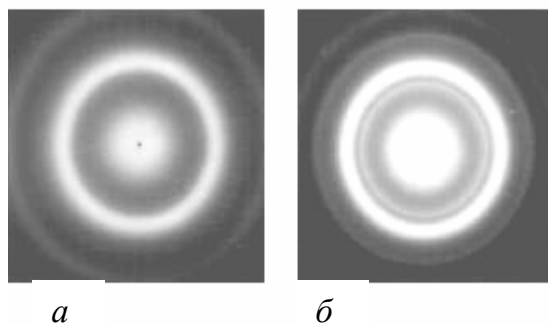


Рис. 6.6. Аморфные конденсаты Fe, осажденные на (001) KCl при  $P = 3 \cdot 10^{-5}$  Па (а) и  $P = 8 \cdot 10^{-4}$  Па (б).  $v = 25 \text{ с}^{-1}$ ;  $q \approx 3 \cdot 10^9 \text{ Вт см}^{-2}$

В [51] отмечали, что при торможении частиц плазмы с энергией  $10^2$ – $10^3$  эВ в осажденном слое возникают локальные возбуждения, где повышение температуры в областях, включающих  $10^2$ – $10^3$  атомов, может достигать  $10^4$  К. Поскольку время жизни тепловых пиков мало, структурные нарушения в их окрестности будут закаливаться и накапливаться по мере утолщения конденсата. С уменьшением доли высокоэнергетичных

частиц в общем потоке следует ожидать переход от аморфного к мелко-дисперсному и поликристаллическому состоянию. Образование поликристаллических пленок  $\alpha$ -Fe наблюдали в [316, 317] при термическом подпылении Fe в области конденсации ЛЭП (метод моновариантного лазерно-термического соосаждения).

Другим фактором, способствующим аморфизации при распылении Fe в режиме НИ, является адсорбция газовых примесей испарительной камеры, и в первую очередь, – кислорода. Адсорбированные во время паузы между импульсами конденсации газовые примеси препятствуют миграции атомов металла и формированию кристаллических частиц. При  $P \sim 10^{-5}$  Па формируется аморфный конденсат с незначительным количеством оксидной составляющей. С ростом  $P$  ее доля растет и при  $P \geq 10^{-3}$  Па формируются поликристаллические оксидные слои. Вследствие более высокой адсорбционной и химической активности железа к кислороду образование оксидных фаз протекает при меньших величинах  $P(O_2)$ , чем в случае аналогичного распыления кобальта.

### 6.3. Конденсаты хрома

Поверхность хрома взаимодействует с кислородом более активно, чем поверхность железа и кобальта, что предполагает большую вероятность образования аморфных газонасыщенных конденсатов при лазерном распылении Cr. Начальная теплота адсорбции кислорода  $Q_0$  на напыленных пленках Cr составляет 729 кДж/моль, а энтальпия образования  $Cr_2O_3$  –  $\Delta H = 754$  кДж/моль. Аналогичные данные для железа  $Q_0 = 570$  кДж/моль, –  $\Delta H = 561$  кДж/моль (для  $Fe_3O_4$ ). Для кобальта  $Q_0 = 419$  кДж/моль и  $-\Delta H = 427$  кДж/моль (для  $Co_3O_4$ ) [289].

Поликристаллические слои Cr получали распылением мишени в вакууме ( $\sim 6 \cdot 10^{-5}$  Па) в режиме миллисекундных импульсов (рис. 6.7 а и г). Увеличение расстояния мишень-подложка  $L$  от 2,5 до 5 см инициировало обогащение конденсата аморфной оксидной составляющей по границам зерен Cr (диффузное гало на электронограмме (рис. 6.7, б).

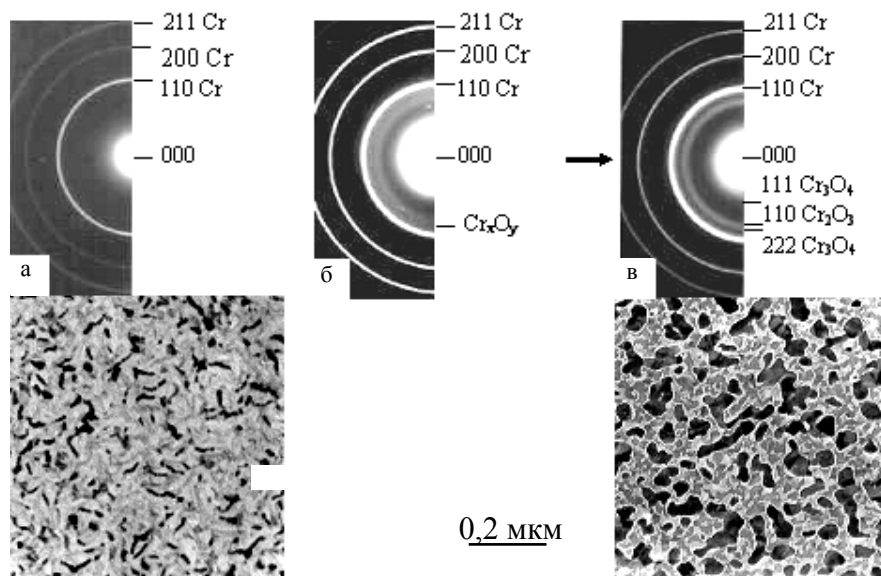


Рис. 6.7. Структура вакуумных конденсатов хрома, осажденных одиночным импульсом лазерного излучения миллисекундной длительности при  $P = 6 \cdot 10^{-5}$  Па: *a* – электронограмма и электронномикроскопическое изображение однофазной поликристаллической пленки Cr; *б* – электронограмма от пленки Cr с оксидной составляющей; *в* – электронограмма и электронномикроскопическое изображение пленки после кристаллизации оксидной составляющей

Увеличению  $L$  соответствовало уменьшение отношения плотности потока атомов хрома на поверхности подложки к плотности потока газовых молекул  $J_1/J_\Gamma$  от  $6 \cdot 10^4$  до  $1,5 \cdot 10^4$  (при  $L = 2,5$  см  $J_1 = 10^{20}$  см $^{-2}$ с $^{-1}$ ). Состав аморфной фазы в конденсате определяли электронографически после ее кристаллизации в электронном микроскопе (рис. 6.8, *б* и *в*). После прогрева в образце присутствовал хром и добавки оксидной составляющей в виде  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  (тетрагональная ГЦ решетка  $a_0 = 0,872$  и  $c_0 = 0,750$  нм) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (гексагональная решетка  $a_0 = 0,4954$  и  $c_0 = 1,3584$  нм).

Вид электронограмм зависел от давления газов остаточной атмосферы испарительной камеры. Электронограммы пленок, осажденных в высоком вакууме ( $P \leq 10^{-5}$  Па) (рис. 6.9, *a*), обнаруживали диффузные максимумы при  $S_1 = 30$  и  $S_2 = 52$  нм $^{-1}$ , что близко к положениям колец для отражений (110) и (211) хрома.

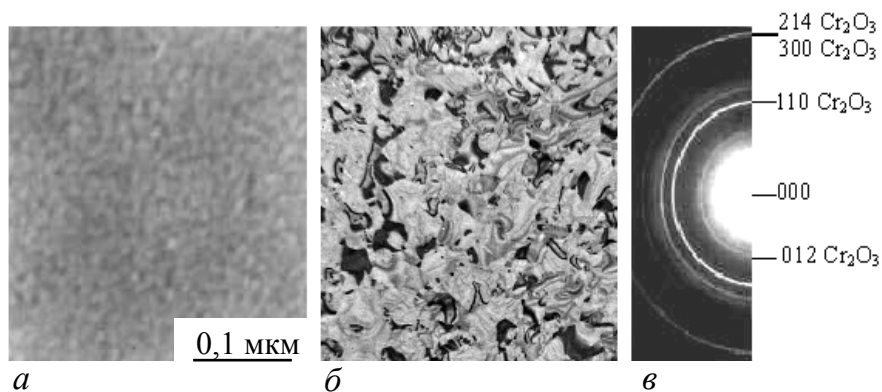


Рис. 6.8. Осаждение пленок при лазерном распылении хрома в режиме НИ в колонне электронного микроскопа.  $\nu = 50 \text{ с}^{-1}$ ,  $P = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ : *a* – исходная аморфная пленка; *б, в* – изображение и электронограмма конденсата после его кристаллизации электронным лучом

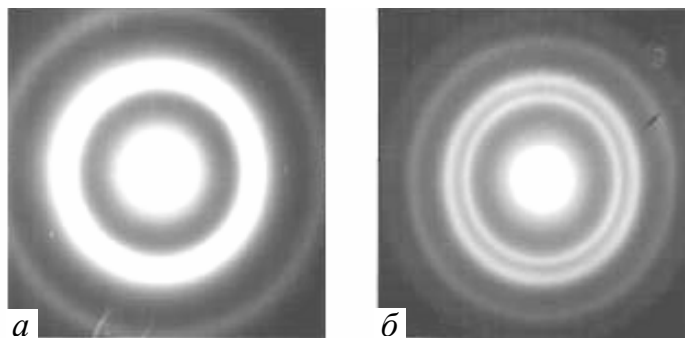


Рис. 6.9. Электронограммы лазерных конденсатов хрома: *a* – осаждение при  $P = 10^{-5} \text{ Па}$ ; *б* – то же при  $P = 10^{-4} \text{ Па}$ . Режим наносекундных импульсов;  $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$ ; подложка KCl при 300K

Когда давление в испарительной камере превышало  $10^{-4} \text{ Па}$ , также происходило формирование НТС. Однако в этом случае электронограммы обнаруживали большее число диффузных гало, положение которых (т.е.  $S$ ) близко к положению линий хрома и оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Эти данные сведены в табл. 6.4. Структура таких пленок приведена на рис. 6.9, *б*.

Установлено, что степень кристалличности вещества пленки зависит от угла конденсации  $\phi$  ( $\phi$  – угол между нормалью к подложке и осью симметрии пароплазменного факела) [261, 335]. Данные электронографического анализа пленок, осажденных при различных  $\phi$ , приведены в табл. 6.4. Там же приведены и индексы плоскостей кристаллического металла и его оксида, соответствующие близким значениям  $S$ . Как следует из табл. 6.4., при  $\phi > 70^\circ$  степень кристалличности лазерных конденсатов хрома возрастает. То же относится и к конденсатам железа.

Таблица 6.4 – Зависимость структуры пленок от угла конденсации  $\varphi$ 

$\varphi$ , градусы	Железо			Хром		
	$S$ , нм <sup>-1</sup>	Тип дифракции	( $hkl$ ), фаза	$S$ , нм <sup>-1</sup>	Тип дифракции	( $hkl$ ), фаза
0–60	30	Гало	(110), $\alpha$ -Fe	25	Гало	(110), $\text{Cr}_2\text{O}_3$
				30	Гало	(110), Cr
	52	Гало	(110), $\alpha$ -Fe			(200), Cr
				52	Гало	(211), Cr
75–90	15	Кольцо	(200), $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	17	Кольцо	(012), $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	25	Гало	(311), $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	25	Гало	(110), $\text{Cr}_2\text{O}_3$
	30	Гало	(110), $\alpha$ -Fe	30	Гало	(110), Cr
	42	Гало	(440), $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	43	Гало	(214), $\text{Cr}_2\text{O}_3$
			(200), $\alpha$ -Fe			(200), Cr
	52	Гало	(211), $\alpha$ -Fe	52	Гало	(211), Cr

Электронно-микроскопический анализ структуры наклонно осажденных пленок показал, что при  $\varphi > 70^\circ$  формируется столбчатая гранулированная структура с преимущественным наклоном гранул по направлению падения пароплазменного потока (рис. 6.10). Поскольку зазоры между гранулами служат эффективными центрами адсорбции газовых примесей [234, 235], то в этих местах концентрация кислорода будет повышена и они будут центрами зарождения кристаллической оксидной фазы. Образование кристаллических оксидов облегчено в том случае, когда композиционный ближний порядок отдельных участков осажденного слоя близок к соединениям стехиометрического состава.

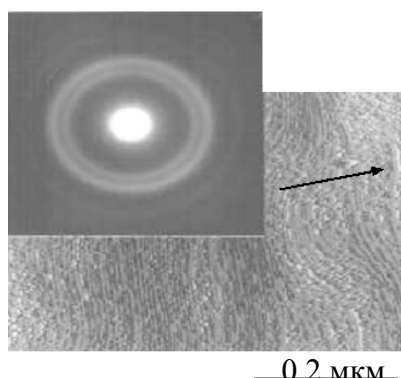


Рис. 6.10. Гранулированная структура хромового конденсата, осажденного при наклонном падении пароплазменного потока: *a* – электронограмма; *б* – изображение. Стрелкой отмечено направление падения пароплазменного потока в проекции на плоскость подложки

#### 6.4. Кристаллизация лазерных конденсатов железа и хрома

Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние изучали при термическом нагреве в вакууме свежесоздаваемых конденсатов, а также при радиационном нагреве электронным лучом в колонне микроскопа. Установлено, что тип реакции кристаллизации зависит от состава образца. Для анализа экспериментальных результатов целесообразно использовать классификацию реакций кристаллизации и гипотетическую диаграмму свободной энергии аморфных и кристаллических фаз, предложенные У. Кестером [211, 287, 336] для металлических стекол (в частности для Fe-B).

Аналог такой диаграммы для газонасыщенных лазерных конденсатов ( $\text{Me}_x\text{O}_y$ ) приведен на рис. 6.11 [337]. Движущей силой кристаллизации является различие свободных энергий аморфной фазы ( $G_0$ ) и кристаллических фаз металла ( $G_1$ ) и его оксида ( $G_2$ ). Например, в случае распыления хрома последняя соответствует  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , поскольку это единственный термодинамически устойчивый оксид [338].

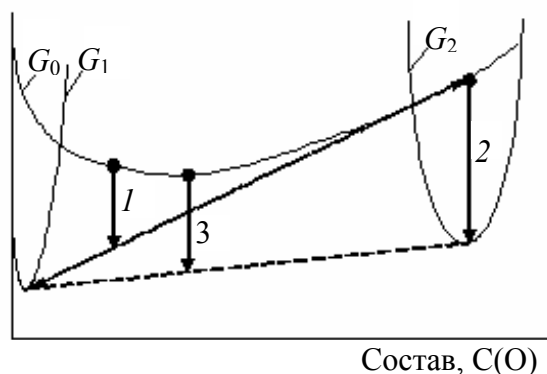


Рис. 6.11. Диаграмма свободной энергии  $G$  для пояснения реакций кристаллизации аморфных газонасыщенных конденсатов. Кривые  $G_0$ ,  $G_1$ ,  $G_2$  – условные зависимости свободной энергии исходной аморфной фазы, кристаллического хрома и кристаллического оксида от концентрации кислорода. 1 – преимущественная кристаллизация, 2 – полиморфная, 3 – эвтектическая кристаллизация [337]

При лазерном распылении хрома (НИ) в широком интервале давлений от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  Па формируются аморфные конденсаты нестехиометрического состава  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ , причем с ростом  $P(\text{O}_2)$  отношение  $y/x$  растет. По этой причине кристаллизация носит двухстадийный характер. На первой

стадии (т. н. преимущественная кристаллизация) в аморфной матрице (при  $T \geq 523$  К) выделяются мелкодисперсные кристаллы хрома, а сама она обогащается кислородом (стрелка 1 на рис. 6.11).

Первичное выделение кристаллов хрома в аморфных пленках показано на рис. 6.12, *а*. С увеличением давления от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  Па их размер уменьшается от 10 до 3 нм. Реакция преимущественной кристаллизации завершается по достижении метастабильного равновесия хром + аморфная фаза Cr – O.

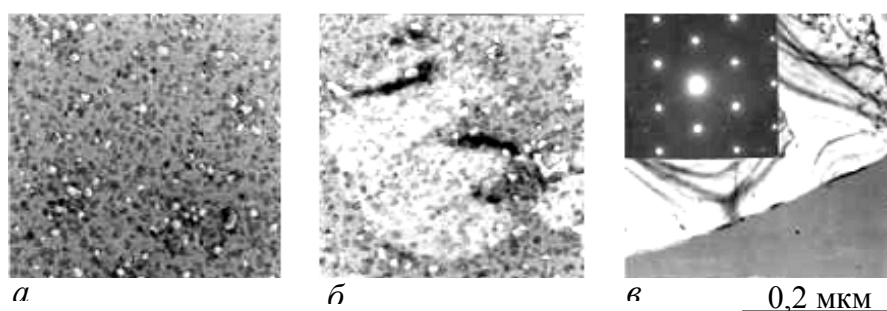


Рис. 6.12. Виды реакций кристаллизации, установленные для лазерных конденсатов хрома: *а, б* – двухстадийная (преимущественная и полиморфная) кристаллизация пленок нестехиометрического состава; *в* – одностадийная (полиморфная) кристаллизация  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Размер и общий объем кристаллов хрома зависит от состава образца: они монотонно уменьшаются по мере приближения состава к стехиометрическому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Повышение  $T_{\text{от}}$  до 593 К (или воздействие электронного луча) инициирует следующую стадию – полиморфную кристаллизацию аморфной матрицы, которая без изменения состава переходит в кристаллический оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 6.12, *б*). Одностадийный фазовый переход путем полиморфной кристаллизации наблюдали в пленках, осажденных лазерным распылением при  $P(\text{O}_2) \geq 6 \cdot 10^{-2}$  Па (рис. 6.12, *в*). В этом случае первичного выделения кристаллического хрома не было. В аморфной матрице зарождались кристаллы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (преимущественно (001) ориентации), развитие которых проходило по сферолитному типу.

Структура и состав выделений в пленках железа, обогащенных кислородом (распыление при  $5 \cdot 10^{-5} < P \leq 8 \cdot 10^{-4}$  Па) зависели как от температуры отжига  $T_{\text{от}}$ , так и от скорости нагрева  $V_{\text{т}}$  [261]. Схема реакций для основных выделяющихся фаз показана на рис. 6.13.

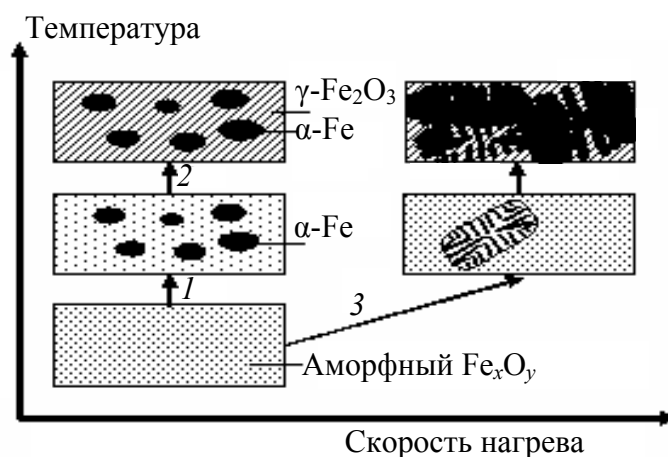


Рис. 6.13. Кристаллизация газонасыщенных конденсатов железа: 1 – преимущественная с выделением первичных кристаллов  $\alpha$ -Fe; 2 – полиморфная кристаллизация; 3 – эвтектическая кристаллизация

При  $T \geq 493\text{K}$  и  $V_T \approx 0,1\text{ K/c}$  (отжиг на подложке путем резистивного нагрева подложкодержателя) происходила преимущественная кристаллизация с выделением первичных кристаллов  $\alpha$ -Fe (стрелка 1 рис. 6.13). Выше 593 K аморфная матрица, обогащенная кислородом, кристаллизуется полиморфно с образованием кристаллов кубической и тетрагональной модификации  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (соответственно  $a_0 = 0,835\text{ нм}$  и  $a_0 = 0,833$ , и  $c_0 = 2,499\text{ нм}$ ). Яркий выраженный полосчатый контраст на электронномикроскопическом изображении (рис. 6.14, б) свидетельствует об упорядочении дефектов в решетке  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при кристаллизации аморфной фазы. В результате фазовых переходов, связанных с изменением симметрии решетки, формируются домены. Между собой они могут быть связаны простой трансляцией (например, антифазные доменные границы), или же зеркальной плоскостью симметрии (например, при двойниковании, обусловленном полиморфным переходом) [339].

Эвтектическую кристаллизацию (стрелка 3 рис. 6.13) наблюдали при больших скоростях нагрева образца, порядка 10 K/c (импульсный нагрев участка пленки электронным лучом в колонке микроскопа). В этом случае практически одновременно происходит образование кристаллов  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Изображение эвтектического сростка металлической и оксидной фаз приведено на том же рис. 6.14, в. С ростом  $P(\text{O}_2)$  объемная доля кристаллов  $\alpha$ -Fe монотонно уменьшалась и при  $P(\text{O}_2) \geq 10^{-2}\text{ Па}$  наблюдали



только фазу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 6.14, *з*). Такой одностадийный переход из аморфного в кристаллическое состояние соответствует полиморфному типу кристаллизации.

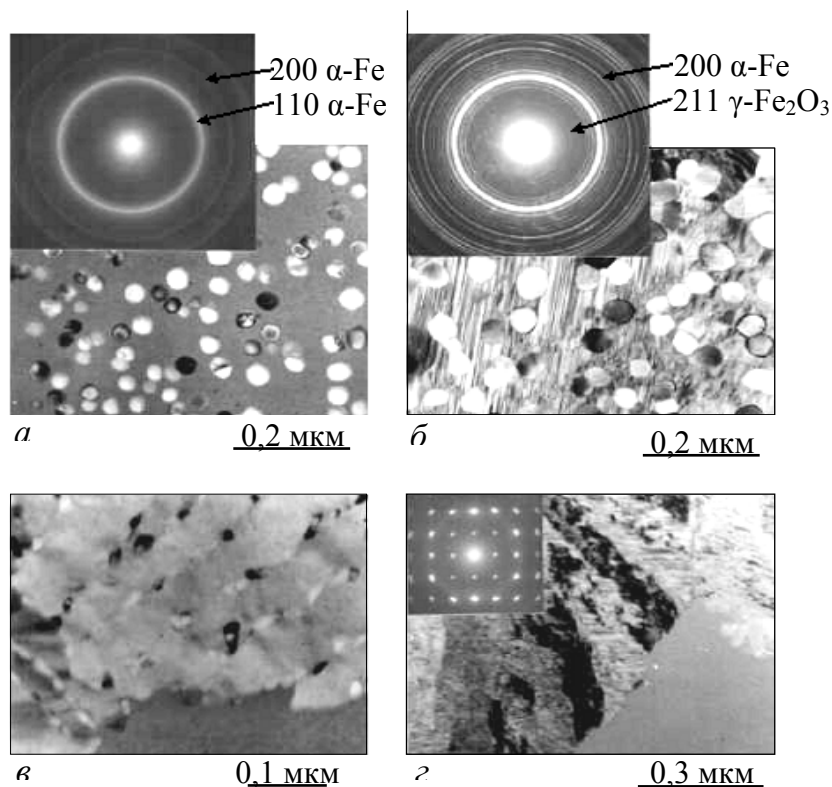


Рис. 6.14. Кристаллизация лазерных конденсатов Fe, легированных кислородом: *а* – выделение первичных кристаллов  $\alpha$ -Fe на стадии преимущественной кристаллизации; *б* – полиморфная кристаллизация  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; *в* – эвтектическая кристаллизация  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; *з* – полиморфная кристаллизация  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Электронномикроскопические исследования лазерных конденсатов железа и хрома после полной их кристаллизации позволяют оценить концентрацию кислорода  $C(\text{O})$  в исходном аморфном состоянии. Измеряя соотношение площадей, занимаемых на ЭМ изображениях металлической фазой  $S_1$  и оксидом  $S_2$ , величину  $C(\text{O})$  можно рассчитать по формуле [337]:

$$\tilde{N}(\text{O}) = K_2 \left( 1 + \frac{S_1 \rho_1 \mu_1}{S_2 \rho_2 \mu_2} \right)^{-1}. \quad (6.3)$$

Выражение (6.3) получено в предположении, что содержание кислорода в исходной аморфной пленке и после ее кристаллизации не изменяется, а также, что отношение  $S_1/S_2$  равно отношению объемов металлической и оксидной фаз (что вполне допустимо для пленок толщиной 10–20 нм).

$\rho_1$ ,  $\mu_1$  и  $\rho_2$ ,  $\mu_2$  соответственно плотности и молярные массы  $\alpha$ -Fe и оксида  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $K_2$  – доля атомов кислорода в оксидной фазе (для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $K_2 = 0,6$ ). Табличные данные для железа  $\mu_1 = 57$  г/моль,  $\rho_1 = 7,87$  г/см<sup>3</sup>; для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\mu_2 = 162$  г/моль,  $\rho_2 = 4,4$  г/см<sup>3</sup> [307]. Например, для снимка на рис. 6.14, б отношение  $S_1/S_2 = 0,31$ , что, согласно (6.3), дает значения  $C(O) \approx 23$  ат. %.

Значения  $C(O)$ , полученные при различных давлениях газа  $P$ , представлены на рис. 6.15 (кривая 1). Там же приведены аналогичные данные для лазерных конденсатов хрома (кривая 2). С ростом  $P$  кривые выходят на насыщение при  $C(O) \approx 60$  ат. %, что соответствует составу пленок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые кристаллизуются полиморфно. Ход кривой 2 отражает большую активность хрома при взаимодействии с кислородом.

Структурное состояние аморфной среды определяется наличием свободного объема (CO) – части полного объема тела, не занятой частицами вещества. Экспериментально наличие CO может быть выявлено при отжиге НТС, поскольку в кинетическом аспекте CO представляет собой часть пространства, допускающую движение частиц вещества [340].

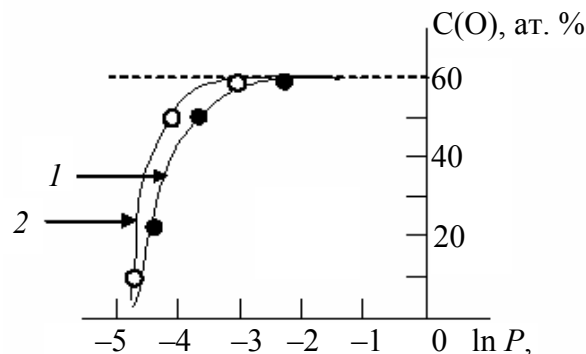


Рис. 6.15. Концентрация кислорода в аморфизированном конденсате при лазерном распылении: 1 – распыление Fe; 2 – распыление Cr [337]

Величина свободного объема одного и того же вещества в аморфном состоянии, как правило, больше, чем в кристаллическом, поскольку последнее характеризуется упорядоченным расположением атомов (или молекул). Поэтому относительное изменение плотности  $\eta$ , определяемое как:

$$\eta = \frac{\Delta\rho}{\rho_a} = \frac{\rho_K - \rho_a}{\rho_a}, \quad (6.4)$$

обычно больше нуля. В выражении (6.4)  $\rho_a$  и  $\rho_K$  – плотность вещества в

аморфном и кристаллическом состоянии. Например, для Ge в тонкопленочном состоянии  $\eta \approx 27\%$  [341].

В данной работе предложена [342] и опробована на примере лазерных конденсатов Fe и Cr [343] простая электронно-микроскопическая методика определения  $\eta$  при кристаллизации. В основу положено допущение об изотропном уменьшении объема: масса  $m$  аморфного вещества в объеме  $X_a^3$  после кристаллизации занимает объем  $X_K^3$ . Тогда выражение (6.4) легко преобразовать к виду, пригодному для ЭМ измерений:

$$\eta = \frac{\Delta\rho}{\rho_a} = \left( \frac{X_a}{X_K} \right)^3 - 1, \quad (6.5)$$

где  $X_a$  и  $X_K$  – расстояние между фиксированным метками участка пленки на фотоснимках до и после кристаллизации. В качестве меток использовали затвердевшие микрокапли расплава («брызговой эффект»), тесно связанные с пленкой (метки М на рис. 6.16). Высокая точность и локальность метода предопределяли значительный разброс измеренных значений  $\eta$  по площади образца, что является дополнительным подтверждением микро-неоднородности и гетерогенности аморфного состояния.

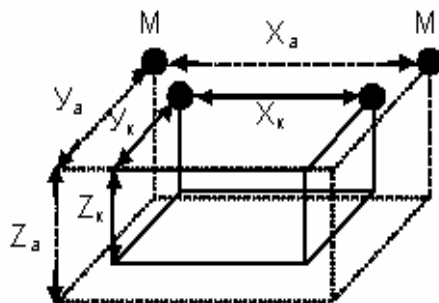


Рис.6.16. К методике электронномикроскопического определения относительного изменения плотности при кристаллизации аморфных фаз [343]

В табл. 6.5 приведены результаты измерений и статистической обработки, проведенные на 10 парах снимков для лазерных конденсатов Fe и для Cr, осажденных при  $P \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  Па. Как следует из таблицы, во всех случаях плотность вещества при кристаллизации возрастает (т.е. происходит уменьшение свободного объема). С надежностью 0,95 значение  $\eta$  для конденсатов железа заключено в доверительном интервале  $6,5 - 1,3 < \eta < 6,5 + 1,3$  (%), а для хрома  $7,2 - 1,4 < \eta < 7,2 + 1,4$  (%).

Таблица 6.5 – Изменение плотности при кристаллизации пленок

Параметр	Fe	Cr
$\eta_i$ , (%)	5,7; 7,6; 3,5; 9,2; 3,6; 8,1; 7,3; 6,4; 6,9; 6,7	8,2; 5,5; 10,3; 5,2; 6,7; 9,8; 7,4; 4,8; 5,4; 8,9
$\langle \eta \rangle$ , (%)	6,5	7,2
$n$	10	10
$S$	1,82	2,01
$\gamma$	0,95	0,95
$t_\gamma$	2,26	2,26
$\Delta \eta$ (%)	1,3	1,4

Примечание:  $n$  – объем выборки;  $\langle \eta \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i$  (выборочное среднее);

$\gamma$  – доверительная вероятность;  $t_\gamma$  – табличный коэффициент [96];

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \eta_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n \eta_i \right)^2}{n-1}} \quad (\text{«исправленное» среднеквадратичное отклонение});$$

$\Delta \eta = t_\gamma S / \sqrt{n}$  – (точность оценки).

## 6.5. Диаграмма структурных состояний

Наблюдаемое многообразие структурных и фазовых состояний, реализуемое в тонкопленочных лазерных конденсатах, требует определенной их классификации. Поэтому результаты исследований были обобщены в виде диаграммы, представленной на рис. 6.17 [262, 345]. При этом полагали, что первоопределяющими в структурообразовании являются такие параметры.

1. Плотность пароплазменного потока распыляемого металла  $J_1(t)$ .
2. Плотность потока газовых частиц атмосферы испарительной камеры  $J_2(t)$ .
3. Способность металла к адсорбции газовых примесей и к образованию химических соединений с ними.
4. Тип, ориентация и температура подложки.

Для упрощения диаграммы первые два фактора (1 и 2) сведены в единый (безразмерный) параметр  $\Gamma_U$ , который есть отношение потоков атомов газа, падающего на поверхность роста пленки за время  $t$ , равное периоду следования

импульсов  $\tau$ , к потоку атомов металла за время импульса осаждения  $\tau_1$ .

$$\Gamma_U = \frac{\int_0^{\tau} J_2(t) dt}{\int_0^{\tau_1} J_1(t) dt}. \quad (6.7)$$

Разные верхние пределы интегрирования в (6.7) отражают импульсный характер поступления вещества на подложку. В качестве второго независимого параметра, отражающего адсорбционную и химическую активность металла (3), выбрана величина начальной теплоты адсорбции кислорода  $Q_0$  на напыленных металлических пленках при 298 К, поскольку именно этот газ оказывает наибольшее влияние на фазовый состав конденсата. Кроме того, значения  $Q_0$  весьма близки к значениям энтальпий образования ( $-\Delta H$ ) соответствующих оксидов [289]. Диаграмма построена для случая конденсации металла на подложке при комнатной температуре.

**Область (I).** Она соответствует кристаллическому металлу, как правило, с поликристаллической структурой. Реализуется в широком интервале  $\Gamma_U$  для малоактивных металлов, таких как Au, Ag, и Pd. Интервал  $\Gamma_U$  области (I) с повышением активности металла резко сужается (Fe, Cr, Ti), что на практике соответствует требованию распыления мишени в условиях высокого вакуума. В области (I) пунктиром выделена подобласть (I)' как частный случай осаждения пленки на подложке ЦГК, когда образуются ориентированные и эпитаксиальные структуры. Характерные процессы при отжиге пленок, осажденных в условиях, соответствующих области (I), – это рекристаллизация и последующий распад сплошности. Для эпитаксиальных структур возможна также переориентация, например, (001) AuΠ (111) Au.

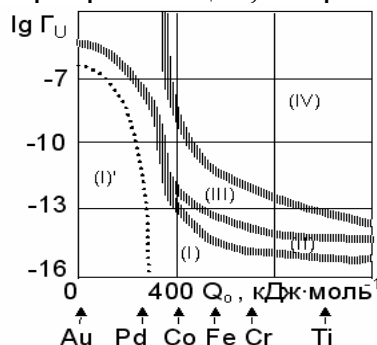


Рис. 6.17. Диаграмма структурных состояний пленок, осажденных импульсным лазерным распылением металлических мишеней в атмосфере кислорода [262]

**Область (II).** Поликристаллические структуры с аморфной составляющей между зёрнами металла. Межзёренные прослойки обогащены кислородом и при отжиге кристаллизуются с образованием оксидных фаз.

**Область (III).** Аморфная конгломератная структура, подобная той, что представлена на рис. 5.28: некристаллические кластеры разделены аморфными прослойками, обогащенными кислородом. С увеличением  $\Gamma_U$  (т. е. при повышении  $P(O)$  или при уменьшении плотности пароплазменного потока металла  $J_1$ ) объемная доля прослоек растёт, а их состав приближается к стехиометрическому составу оксидной фазы. Аналогичные изменения, происходящие при естественном старении пленки на воздухе, иллюстрирует рис. 6.12 (переход а→в).

Возможны следующие реакции кристаллизации: а) взрывная кристаллизация через промежуточную жидкую фазу с расслоением среды на газ и металл. Характерна для малоактивных металлов с малой растворимостью газа как в твердом, так и в жидком состоянии (например, распыление золота в атмосфере  $O_2$  или  $Ar$ ); б) преимущественная кристаллизация с выделением первичных кристаллов металла в аморфной матрице и обогащением последней кислородом; в) полиморфная кристаллизация оксидных прослоек между первичными кристаллами металла. Пример – двухстадийная кристаллизация газонасыщенных конденсатов железа и хрома при медленном нагреве; г) эвтектическая кристаллизация с одновременным выделением двух кристаллических фаз: металла и его оксида (например,  $Fe$  и  $Fe_2O_3$  при импульсном нагреве).

**Область (IV).** Состав конденсированной фазы близок к стехиометрическому оксиду. Как правило, реализуется аморфное состояние (например,  $Cr_2O_3$ ). Наблюдали также и кристаллические оксидные фазы, например,  $CoO$ , оксиды ниобия и титана. При отжиге аморфных фаз, принадлежащих области (IV), происходит полиморфная кристаллизация с выделением оксидных фаз. По мере разрастания кристаллы закономерно искажаются: их рост протекает по сферолитному типу ( $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ).

В разд. 5.3 отмечали, что, согласно [255–260], аморфная структура может характеризоваться расположением атомов в объеме тригональной дипирамиды симметрии  $D_3$ . В этом случае среди значений  $R_i$ , соответствующих максимумам ФРП, найдутся такие, для которых будут выполняться

соотношения (5.6) с точностью, задаваемой (5.7).

Найденные варианты соотношений (5.6) сведены в табл. 6.11. Согласно табл. 6.11, в лазерных конденсатах Со можно выделить пять вариантов расположения атомов по вершинам равнобочных трапеций и один вариант по вершинам прямоугольника. В конденсатах Fe-5 вариантов по вершинам трапеции и один – по вершинам прямоугольника. В конденсатах Cr – пять вариантов по вершинам трапеции; четыре – по вершинам прямоугольника и один – по вершинам квадрата. В табл. 6.6 также указаны численные значения параметра  $\Gamma_U$ , что позволяет определить состояние лазерного конденсата на диаграмме (рис. 6.17). Конденсатам кобальта и железа соответствует область (III), а хрома – область (IV). В обоих случаях результаты подтверждают справедливость модели [257].

Таблица 6.6 – Атомные конфигурации в аморфных конденсатах

Металл	$P$ , Па	$\frac{Lg}{\Gamma_U}$	$R_i$ , нм	Соотношение	Тип	$\delta$ , %
Со	$8 \cdot 10^{-4}$	-10,5	0,252	$R_1^2 + R_1 R_3 = R_2^2$	Трапеция	1,6
			0,439	$R_1^2 + R_1 R_4 = R_3^2$	Трапеция	2,7
			0,488	$R_2^2 + R_1 R_5 = R_4^2$	Трапеция	0,3
			0,642	$R_2^2 + R_2 R_3 = R_4^2$	Трапеция	0,62
			0,882	$R_2^2 + R_5^2 = R_4^2$	Прямоугольник	2,2
Fe	$3 \cdot 10^{-5}$	-12,0	0,258	$R_1^2 + R_2 R_6 = R_4^2$	Трапеция	0,02
			0,378	$R_1^2 + R_3 R_4 = R_5^2$	Трапеция	0,1
			0,494	$R_1^2 + R_6^2 = R_7^2$	Прямоугольник	0,6
			0,632	$R_2^2 + R_1 R_2 = R_3^2$	Трапеция	0,5
			0,706	$R_4^2 + R_1 R_2 = R_5^2$	Трапеция	0,1
			0,879	$R_4^2 + R_4 R_5 = R_7^2$	Трапеция	0,1
			0,922			
Cr	$10^{-4}$	-11,5	0,198	$2R_1^2 = R_2^2$	Квадрат	0,4
			0,279	$R_1^2 + R_1 R_4 = R_3^2$	Трапеция	1,0
			0,356	$R_1^2 + R_2 R_6 = R_4^2$	Трапеция	0,1
			0,455	$R_2^2 + R_5^2 = R_4^2$	Прямоугольник	0,7
			0,522	$R_2^2 + R_3 R_7 = R_6^2$	Трапеция	1,2
			0,603	$R_2^2 + R_4^2 = R_5^2$	Прямоугольник	2,3
			0,780	$R_2^2 + R_5^2 = R_6^2$	Прямоугольник	1,8
				$R_3^2 + R_4 R_5 = R_6^2$	Трапеция	0,2
				$R_4^2 + R_1 R_3 = R_5^2$	Трапеция	1,0
				$R_5^2 + R_6^2 = R_7^2$	Прямоугольник	2,2

## Глава 7

# ПЛЕНКИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП IVa–VIa ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

### 7.1. Подгруппа VIa: селен и теллур

Гексагональные модификации селена и теллура являются термодинамически стабильными вплоть до температуры плавления [346]. Кристаллы Se состоят из спиральных цепей ( $\text{Se}_\infty$ ), параллельных оси  $c$ . Внутри цепей связь между атомами является ковалентной, а между цепями – частично металлической и молекулярной (типа Ван-дер-Ваальса). В соответствии с правилом октета координационное число равно 2. У селена оно осуществляется не только в бесконечных цепях, но и в замкнутых кольцеобразных молекулах. Например, три метастабильные моноклинные модификации селена (табл. 7.1) содержат кольцевые молекулы  $\text{Se}_8$ . Сложность их строения и чувствительность к действию различных факторов является причиной существования многих аллотропических форм, которые одновременно могут существовать в широком интервале температур. Перечень модификаций кристаллического селена и теллура приведен в табл. 7.1. Модификации селена 1, 2, 3 и 5 наблюдали как в массивном, так и в тонкопленочном состоянии, полученном термическим испарением в вакууме. Кубическая модификация (номер 6), по-видимому, специфична для селена в тонкопленочном состоянии. Наличие многих полиморфных форм у селена предполагает высокую вероятность образования и термическую устойчивость его НТС. Согласно (5.1), приведенная температура кристаллизации аморфного селена  $T_{\text{пк}}$  равна 0,67 (число полиморфных форм с различными пространственными группами кристаллических решеток  $n_p = 5$  [223]). Это хорошо согласуется с данными эксперимента ( $T_{\text{пк}} = 0,62 - 0,76$  [223]).

Согласно [347], при вакуумной конденсации формируется НТС селена в виде смеси кольцевых  $\text{Se}_8$  и цепочечных  $\text{Se}_\infty$  молекул, характерных для моноклинной и гексагональной модификаций соответственно.



Таблица 7.1 – Кристаллические модификации Se, Te и Sb

	Модификация	Параметры решетки	Лит.
Se	1. Серый селен с гексагональной крист. реш. («металлич.» $\gamma$ -Se)	$a = 0,4364\text{нм}$ , $c = 0,4959\text{нм}$	[349]
	2. Оранжево-красный селен моноклинной модификации ( $\alpha$ -Se)	$a = 0,905\text{нм}$ , $b = 0,9083\text{нм}$ , $c = 1,1601\text{нм}$ , $\beta = 90,81^\circ$	[349]
	3. Темно-красный селен моноклинной модификации ( $\beta$ -Se)	$a = 1,285\text{нм}$ , $b = 0,807\text{нм}$ , $c = 0,931\text{нм}$ , $\beta = 93,13^\circ$	[349]
	4. Красный селен моноклинной модификации ( $\gamma$ -Se)	$a = 1,502\text{нм}$ , $b = 1,471\text{нм}$ , $c = 0,879\text{нм}$ , $\beta = 93,61^\circ$	[349]
	5. Кубическая $\alpha$ -модификация с примитивной решеткой $\alpha$ -полония	$a = 0,297\text{нм}$	[348]
	6. Кубическая $\beta$ -модификация со структурой алмаза	$a = 0,576\text{нм}$	[348]
	7. Метастабильная гексагональная фаза (высокого давления)	—	[349]
Te	1. Решетка гексагональная	$a = 0,4451\text{нм}$ , $c = 0,5926\text{нм}$	[346]
	2. Кубическая решетка со структурой $\alpha$ -полония (фаза высокого давления)	—	[346]
Sb	1. Sb1. Решетка гексагональная	$a = 0,4307\text{нм}$ , $c = 1,1273\text{нм}$	JCPDS-0562
	2. Sb2. Кубическая модификация (при давлении 5,5 ГПа)	—	[350]
	3. Sb3. Гексагональная модификация (при давлении 8,5 ГПа)	—	[350]
	4. Sb4. Фаза высокого давления (при давлении выше 28 ГПа)	—	[350]

Эффект полиаморфизма в аморфной фазе селена установлен в [348]. Если испарять Se при температуре расплава  $T_p = 493 - 543\text{ К}$  и конденсировать на подложки при  $T_n = 291 - 313\text{ К}$ , то образуется первая аморфная форма селена ( $\alpha$ -SeI). Ее структура состоит из деформированных и разорванных кольцевых молекул типа  $\text{Se}_8$ , которые замкнуты и связаны между собой полимеризующими атомами селена А (рис. 7.1, а). Вторая форма ( $\alpha$ -SeII) образуется при  $T_p > 623\text{ К}$  и  $T_n = 323 - 353\text{ К}$ . Она более устойчива и состоит из коротких полимеризованных цепных молекул типа  $\text{Se}_\infty$  (рис. 7.1, б). Переход от первой ко второй форме происходит через промежуточ-

ное состояние, построенное из структурных единиц  $\alpha$ -SeI,  $\alpha$ -SeII и атомарного селена.

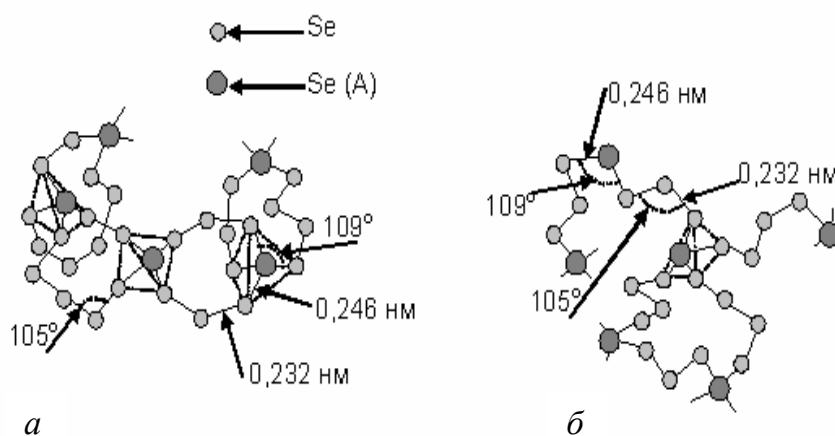


Рис. 7.1. Модели структур первой (а) и второй (б) аморфных форм селена [351]. Отдельные структурные единицы связаны между собой полимеризующими атомами селена А

Склонность к образованию аморфного теллура и его термическая стабильность значительно ниже. При двух полиморфных модификациях (табл. 7.1), согласно (5.1),  $T_{\text{пк}} = 0,33$  (по данным эксперимента  $T_{\text{пк}} \approx 0,39$  [223]). НТС теллура получали при вакуумной конденсации на подложках при  $T_{\text{п}} < 77$  К [346, 347]. Согласно [347], аморфный конденсат состоит из коротких цепей, содержащих в среднем около 10 атомов теллура. При отогреве до 296 К наблюдали скачкообразную кристаллизацию аморфного слоя с образованием гексагональной модификации теллура.

Аморфные конденсаты селена широко используют в качестве фото-чувствительных слоев для электрофотографии и электрорадиографии. Они могут быть получены путем термического напыления в вакууме или в контролируемой газовой среде на подложках, температура которых не выше 318 К. При температуре выше 313 К становится заметным процесс спонтанной кристаллизации, что существенно снижает область технического применения Se [351]. На границе раздела пленка-подложка возникают монокристалльные зародыши, которые в процессе роста закономерным образом искажаются и превращаются в сферолит (точнее в его плоский аналог, «цилиндрит» [353]). Структура и морфология подобных надмолекулярных

образований зависит от типа подложки и термической предыстории аморфной пленки [352, 353]. Следует отметить, что в самой аморфной пленке существенных морфологических изменений не происходит.

В настоящее время весьма полно изучено влияние легирующих добавок на кристаллизационную способность селена. Показано, что примеси As, P, Ge, S, Cd и Sb замедляют, а Te - ускоряют процесс кристаллизации [351, 354, 355]. Среди легирующих примесей особое место занимает кислород, поскольку он улучшает параметры фотопроводящих слоев, а также оказывает стабилизирующее действие на аморфную фазу [356, 357]. Легирование кислородом проводят путем термического испарения Se в атмосфере O<sub>2</sub>. В этом случае концентрация кислорода в пленке C(O) не превышает 0,12 ат. %, что соответствует насыщению кислородом металлических примесей и концов селеновых цепей [356, 358].

Если на некоторое время прервать конденсацию Se, то во время паузы поверхность роста будет подвержена воздействию молекул газовой атмосферы испарительной камеры. Такой режим «прерывистого» осаждения селена (однократное прерывание конденсации, выдерживание слоя в газовой среде и последующее возобновление термического осаждения) использован в [357, 359]. Многократную реализацию такого режима можно осуществить при импульсном лазерном распылении Se. В этом случае слой вещества, осажденный за один импульс излучения, во время паузы подвергается воздействию молекул газовой среды, а также ионной бомбардировке при конденсации последующего слоя. Данные о структурообразовании Se, осажденного из лазерной эрозионной плазмы, в настоящее время практически отсутствуют. Поэтому цель настоящего раздела работы состояла в изучении структуры, морфологических изменений при отжиге и кинетики кристаллизации аморфных пленок как чистого селена, так и селена с высоким содержанием кислорода.

Пленки получали посредством конденсации лазерной плазмы селена на подложки в виде пленок аморфного углерода и массивных пластин стеклоуглерода (нейтральные), (001) KCl и (001) Si (ориентирующие) при  $T_{\text{п}} = 293$  К. Для этого мишени высокочистого Se (ОСЧ-22-4) распыляли импульсами лазерного излучения с частотой следования  $\nu = 12,5 - 100$  с<sup>-1</sup> и плотностью мощности  $q = (1 - 3) \cdot 10^9$  Вт · м<sup>-2</sup>. Величину  $P(\text{O}_2)$  варьирова-

ли в интервале  $10^{-3} - 260$  Па с помощью системы напуска СНА-2. При частоте  $\nu = 25$  Гц средняя скорость конденсации селена в вакууме составляла  $\sim 1,5$  нм·с $^{-1}$ . С повышением  $P(\text{O}_2)$  она монотонно уменьшалась вследствие рассеяния пароплазменного потока на молекулах кислорода. За один импульс испарения осаждали слой селена толщиной  $d_1 = 0,06$  нм и  $0,02$  нм при давлениях  $10^{-3}$  и  $260$  Па соответственно. Концентрацию кислорода  $C(\text{O})$  в пленках определяли методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) протонов. Спектры РОР измеряли на электростатическом ускорителе харьковского госуниверситета при энергии бомбардирующих протонов  $E_0 = 1,4 - 1,55$  МэВ и угле рассеяния  $\theta = 160^\circ$ . Ток и диаметр пятна пучка протонов на зонде-подложке составляли  $\sim 10$  нА и  $0,7$  мм соответственно. Собственное энергетическое разрешение спектрометра  $E_{1/2} = 20$  кэВ. Толщина анализируемого слоя составляла  $\sim 100$  нм.

Обнаружено присутствие кислорода в пленках, осажденных в атмосфере  $\text{O}_2$ . На рис. 7.2 в качестве примера приведены характерные спектры протонов некоторых образцов, осажденных на стеклоуглероде при комнатной температуре. Кривая 1 соответствует лазерной конденсации Se с частотой  $\nu = 25$  Гц. Характерной особенностью таких спектров является наличие длинных «хвостов», происхождение которых обсуждали в разд. 5.4. Кривая 2 – спектр от углеродной подложки, кривая 3 – спектр пленки Se, полученной термическим испарением в вакууме («хвост» отсутствует).

Концентрацию кислорода  $C(\text{O})$  в пленках селена определяли по площади под анализируемым сигналом. Зависимость  $C(\text{O})$  от давления кислорода в испарительной камере  $P(\text{O}_2)$  показана на рис. 7.3а. Величина  $C(\text{O})$  монотонно возрастает и достигает  $\sim 9$  ат. % при  $P(\text{O}_2) \approx 260$  Па. График построен для случая  $\nu = 25$  с $^{-1}$ . С увеличением частоты уменьшается время воздействия молекул кислорода на поверхность роста пленки. Поэтому  $C(\text{O})$  монотонно уменьшается с ростом  $\nu$ . Зависимость  $C(\text{O})$  от  $\nu$  (при  $P(\text{O}_2) = 260$  Па) показана на рис. 7.3, б.

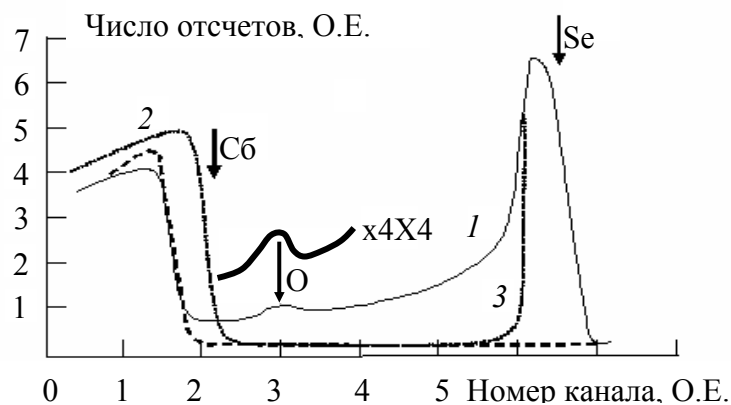


Рис. 7.2. Спектры РОР ионов  $^1\text{H}^+$  с энергией 1,55 МэВ от поверхности стеклоглассера, покрытого слоем Se толщиной  $\approx 100$  нм:

1 – лазерное осаждение с частотой следования импульсов  $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$  в атмосфере кислорода; 2 – спектр от подложки стеклоглассера; 3 – термическое осаждение Se в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па [360]

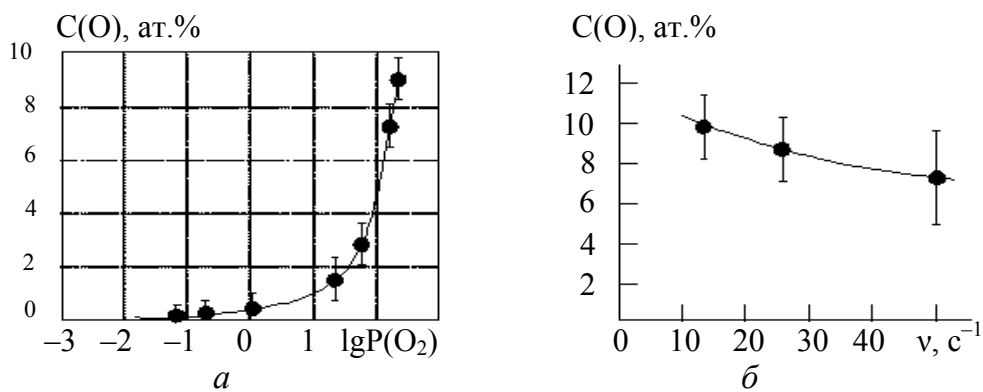


Рис. 7.3. Концентрация кислорода  $C(\text{O})$  в пленках селена, осажденного лазерным испарением: *a* – зависимость  $C(\text{O})$  от давления кислорода  $P(\text{O}_2)$  при  $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$ ; *б* – зависимость  $C(\text{O})$  от  $\nu$  при фиксированном давлении  $P(\text{O}_2) = 260$  Па [360]

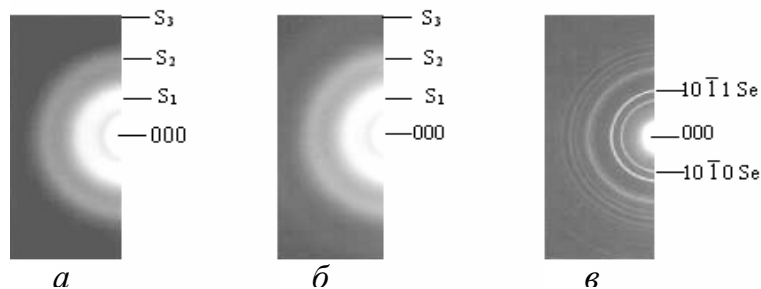


Рис. 7.4. Электронограммы пленок, осажденных лазерным испарением Se: *a* – осаждение в вакууме; *б* – осаждение в атмосфере  $\text{O}_2$  при  $P(\text{O}_2) = 130$  Па; *в* – то же после кристаллизации аморфной фазы (гексагональная модификация Se)

Во всем изученном интервале давлений кислорода пленки Se, полученные лазерным испарением, были аморфными (при комнатной температуре подложки). Картины электронной дифракции пленок, осажденных в вакууме и при  $P(\text{O}_2) = 130$  Па, приведены на рис. 7.4, а и 7.4, б соответственно. На электронограммах наблюдаются 3 максимума, значения  $S$  которых приведены в табл. 7.2. Анализ аморфного состояния проводили, используя ФРР. При 373 К пленки были полностью закристаллизованы и положения максимумов на экспериментальных кривых интенсивности  $I_0(S)$  соответствовали дифракции на чистом селене гексагональной модификации (рис. 7.4в). Поэтому ФРР рассчитывали для атомов по формулам (5.2)–(5.4). Полагали, что средняя плотность аморфной пленки селена  $\rho_0 = 33$  нм<sup>–3</sup>.

Графики функций нормированной интенсивности когерентного рассеяния электронов  $I_n(S)$  и ФРР показаны на рис. 7.5. По площадям под пиками  $\Phi(R)$  и их положениям были определены радиусы координационных сфер  $R_k$  и координационные числа  $N_k$ . Найденные параметры ближнего порядка сведены в табл. 7.2. Эти данные удовлетворительно согласуются с данными для аморфного селена, осажденного термическим испарением после отжига при 333 – 343 К (2-я аморфная форма  $\alpha$ -Se II).

Таблица 7.2 – Структура аморфного Se

Образец	$S_i(\text{нм}^{-1})$	$R_i(\text{нм})$	$N_i$	Лит
Массивный Se при 288 К	19,0; 35,1; 55,5	0,244; 0,374	2; 8	[361]
Термическое испарение Se в вакууме при 293 К (1-я аморфная форма)	14,6; 18,7; 35,1; 59,3	0,236; 0,370	2,2; 8	[348, 361]
Термическое испарение Se в вакууме при 333-343 К (2-я аморфная форма)	18,6; 35,1; 54,7	0,238; 0,386	2,2; 10	[348, 361]
Лазерное испарение Se в вакууме	18,7; 34,8; 52,9	0,239; 0,389	2,3; 10,4	Данные работы
Лазерное испарение Se в атмосфере O <sub>2</sub> (130 Па)	18,7; 35,1; 53,3	0,234; 0,387	2,3; 10,3	Данные работы

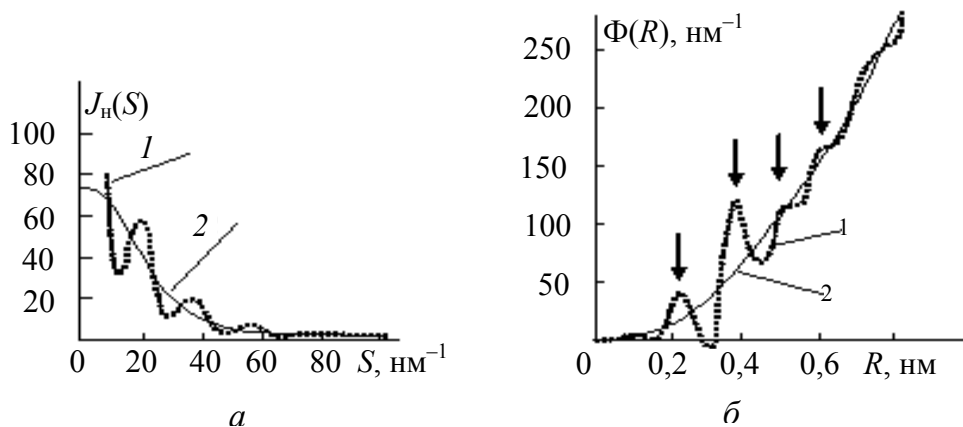
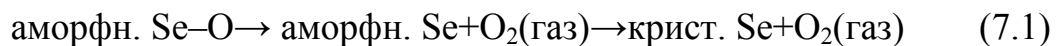


Рис. 7.5. Электронографический анализ аморфного Se, осажденного в атмосфере кислорода (при 130 Па): *a* – нормированная интенсивность когерентного рассеяния (кривая 1) и  $f^2(S)$  для электронов с энергией 100 кэВ (кривая 2); *б* – ФРП для аморфного Se (кривая 1) и  $4\pi R^2 \rho_0$  (кривая 2)

## 7.2. Превращения при отжиге лазерных конденсатов Se и Se–O

Аморфные слои Se, осажденные как в вакууме, так и в атмосфере  $\text{O}_2$ , не обнаруживали существенных морфологических различий. Они проявлялись лишь при отжиге пленок как на воздухе (печной отжиг), так и в вакууме (прогрев электронным лучом в колонне микроскопа). Были выявлены два типа реакций кристаллизации. В вакуумных (без кислорода) конденсатах происходила полиморфная кристаллизация (согласно классификации [211]). При этом аморфная фаза без всякого изменения состава переходила в кристаллическую за счет образования и роста волокнообразных сферолитов. Ленточные блоки сферолита были разделены малоугловыми границами и расходились в радиальных направлениях. Их кристаллическая структура соответствовала гексагональной модификации Se ( $a = 0,437$  и  $c = 0,496$  нм). Как правило, ось  $c$  была ориентирована перпендикулярно плоскости пленки, что согласуется с [362]. Превращение в газонасыщенных пленках проходило по схеме:



На первой стадии превращения имело место разделение аморфной фазы на две составляющие: Se и избыточный кислород, который выделяется в аморфной пленке в виде пузырьков и микропор. На этой стадии дости-

галось метастабильное равновесие системы: аморфный Se + газообразный  $O_2$ . Позднее или при более высокой температуре отжига протекала вторая стадия – полиморфная кристаллизация селена. Растущие сферолиты селена имели пористую структуру вследствие захвата газовых пузырьков из аморфной матрицы. Образования оксидных фаз выявлено не было. Следует заметить, что выявление первой стадии кристаллизации образцов с незначительным содержанием кислорода ограничено разрешением электронного микроскопа. Рис. 7.6, *а* иллюстрирует кристаллизацию слоя, осажденного при  $P(O_2) = 1,3$  Па (печной отжиг). Микропоры, присутствующие в пленке, едва различимы. Фазовое расслоение отчетливо видно на рис. 7.6, *б*, когда селен осаждали при  $P(O_2) = 133$  Па ( $C(O) \sim 7,2$  ат. %). Внутри сферолитов содержатся более мелкие поры, чем в аморфной матрице. Средний диаметр  $D$  и плотность пор  $\rho$  соответственно равны 22 нм и  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (сферолит) и  $D = 130$  нм и  $\rho = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  (аморфная матрица). Воздействие электронного луча инициирует диффузионные процессы в пленке на стадии, предшествующей кристаллизации. Происходит исчезновение старых (выход на поверхность) и образование и рост новых пор.

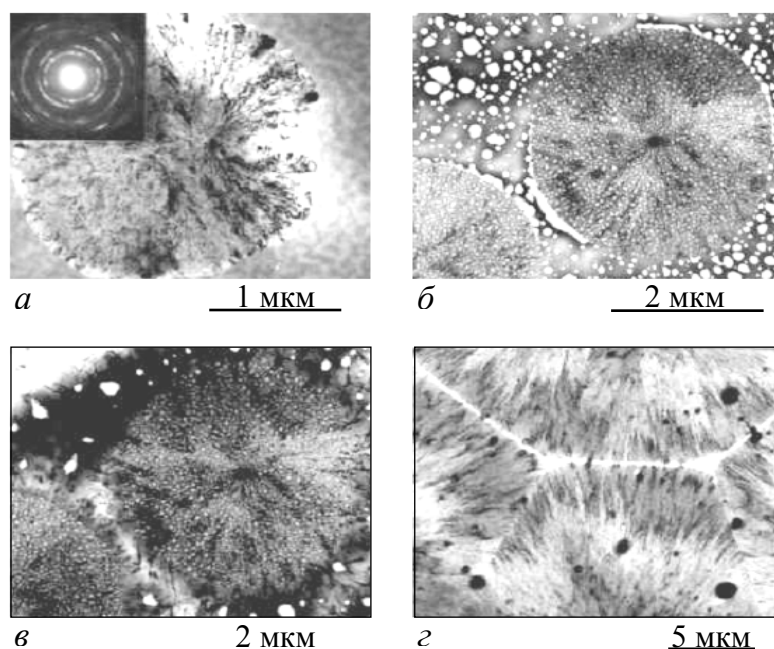


Рис. 7.6. Морфологические изменения в пленках Se – O при отжиге (361 K):

*а* – лазерное испарение Se при  $P(O_2) = 1,3$  Па, время отжига  $t = 20$  мин;

*б* –  $P(O_2) = 130$  Па; в – то же после прогрева пленки электронным лучом;

*г* – границы, образованные при срастании сферолитов [365]



Сопоставление рисунков 7.6, б и 7.6, в иллюстрирует резкое изменение формы, размеров и плотностей пор при кристаллизации оставшихся аморфных участков пленки (прогрев электронным пучком). При этом картина пористости внутри сферолитов практически не меняется. На рис. 7.7 приведена серия микрофотографий одного и того же места пленки при ее прогреве электронным лучом. Реперными точками, фиксирующими положение анализируемого поля, служат четыре микрокапли Se, перенесенные пароплазменным потоком на подложку («брызговой» эффект). Они отмечены цифрами 1–4.

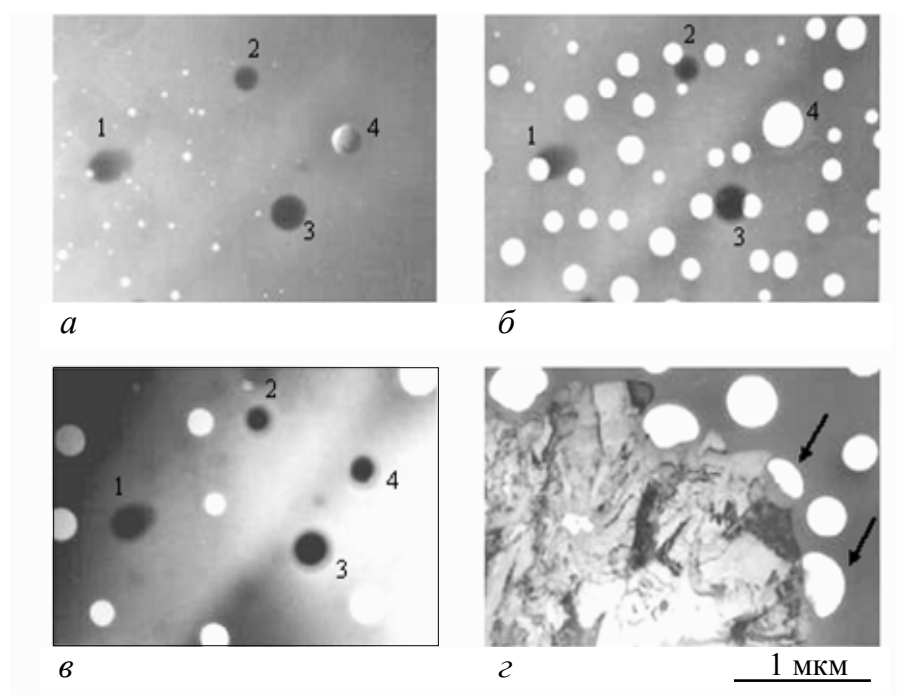


Рис. 7.7. Превращения в аморфных газонасыщенных пленках при отжиге электронным лучом: а, б, в – образование пор в аморфной матрице. Цифрами 1–4 обозначены метки, фиксирующие анализируемый участок. Интенсивность прогрева возрастает от снимка а к снимку в; г – кристаллизация аморфной фазы. Стрелкой отмечено искажение формы поры под воздействием фронта кристаллизации [360]

Приведенные микрофотографии иллюстрируют не только факт возникновения и роста пор, но и их исчезновение и даже образование утолщений на месте исчезнувшей поры (метка 4). Приближение фронта кристаллизации к поре вызывало искажение ее формы: она приобретала форму деформированного эллипса, длинная ось которого ориентирована пер-

пендикулярно направлению роста ленточного блока (рис. 7.7, *з*).

В большинстве случаев в закристаллизованных пленках между сферолитами Se формировались плоские вертикальные границы. Они подобны плоскостям зеркальной симметрии, разделяющим радиальные ленточные блоки (рис. 7.6, *з*). Наблюдали также эффект декорирования границ пузырьками газа, оттесненными фронтом кристаллизации. Если скорость роста сферолитов  $V_p$  постоянна и изотропна, то в отсутствие рекристаллизации в пленке формируются границы гиперболического типа [363, 364]. Фокусом каждой гиперболы служит центр одного из сферолитов. Эксцентриситет гиперболы зависит от промежутка времени  $\Delta t$  между появлением центров кристаллизации срастающихся сферолитов. В случае одновременного зарождения ( $\Delta t = 0$ ) гиперболы вырождаются в прямые линии. Поэтому следует полагать, что в лазерных конденсатах селена временной интервал зарождения сферолитов  $\Delta t$  значительно меньше характерного кинетического времени кристаллизации  $\tau_c$ .

Кинетику кристаллизации изучали в процессе изотермического отжига пленок селена фиксированной толщины ( $d \approx 60$  нм) на подложке. Отжиг проводили на воздухе при температурах  $T$ , равных 361, 378, 388 и 403 К. Определяли скорость перемещения фронта кристаллизации  $V_p$  и степень закристаллизованности пленки  $Y$ . Согласно [362], наличие промежуточного углеродного подслоя устраняет электрический рельеф поверхности КС1 и связанную с ним анизотропию скорости роста кристаллов в направлениях, тангенциальных и нормальном к плоскости подложки. Это позволяло оценивать величину  $Y$  по отношению площади  $S_{кр}$ , занимаемой кристаллической фазой на выделенном участке образца, к площади этого участка  $S_0$  ( $Y = S_{кр}/S_0$ ).

Экспериментальные графики зависимости величины среднего радиуса сферолита  $R$  от длительности отжига  $t$  пленок, осажденных при разных значениях  $P(O_2)$ , приведены на рис. 7.8, *а* [365]. Каждому семейству прямых соответствует фиксированная температура отжига  $T$ .

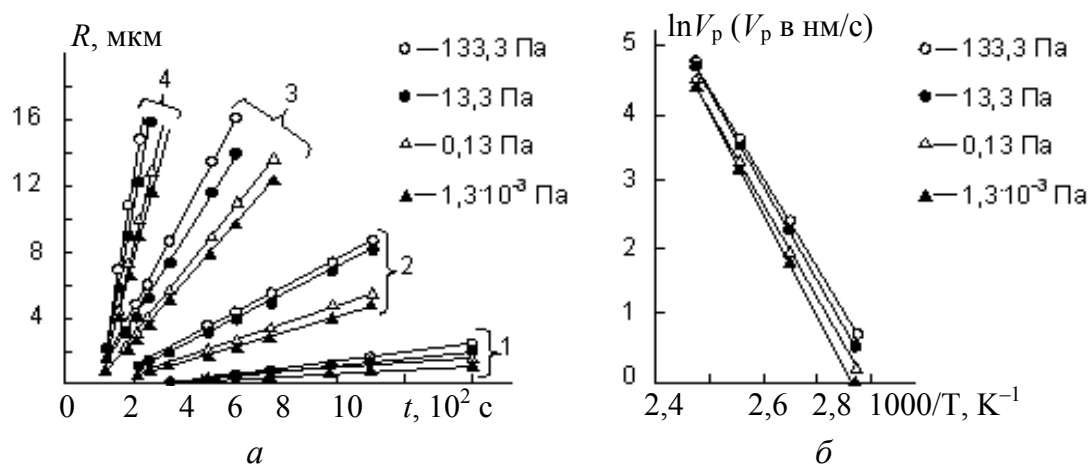


Рис.7.8. Средний радиус  $R$  (а) и скорость роста  $V_p$  (б) сферолитов при изотермическом отжиге пленок Se-O. Семейство линий 1 соответствует отжигу при температуре 361 К; 2 – при 378 К; 3 – при 388 К; 4 – при 403 К [365]

Линейный характер зависимости  $R(t)$  свидетельствует о постоянстве радиальной скорости перемещения фронта кристаллизации  $V_p$ , что согласуется с [352].  $V_p$  определяли по тангенсу угла наклона прямых. Температурная зависимость  $V_p$  от  $T$  в координатах  $\ln V_p - T^{-1}$  показана на рис. 7.8, б. Линейная зависимость  $\ln V_p$  от  $T^{-1}$  предполагает, что  $V_p(T)$  описывается уравнением Аррениуса:

$$V_p = V_0 \exp(-U_p/RT). \quad (7.2)$$

В выражении (7.2)  $V_0$  есть постоянная с размерностью скорости (мкм/с);  $U_p$  – энергия активации роста (кДж/моль);  $R$  – газовая постоянная. Значения  $U_p$  и  $V_0$ , определенные по графикам рис. 7.8, б, приведены в табл. 7.3. Изотермы процента закристаллизованной площади  $Y$  для пленок, осажденных при различных значениях  $P(O_2)$  приведены на рис. 7.9

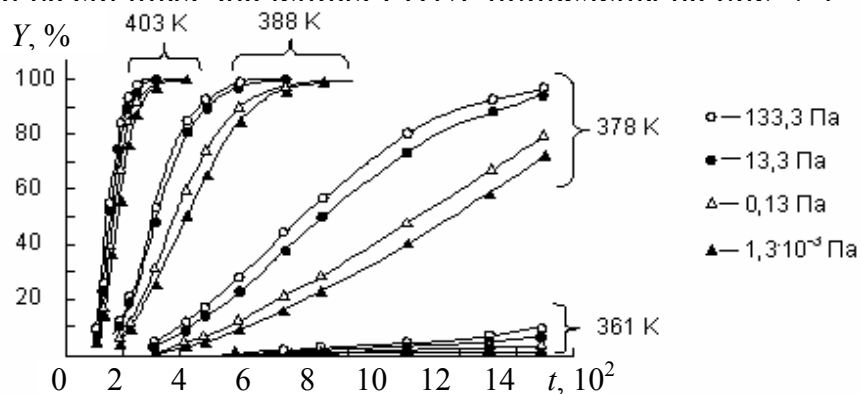


Рис. 7.9. Изотермы кристаллизации пленок, осажденных лазерным испарением Se в вакууме и в атмосфере кислорода

Таблица 7.3 – Концентрация кислорода и параметры кристаллизации аморфных пленок Se-O

$P(O_2)$ , Па	$C(O)$ ат. %	$V_0$ , мкм/с	$U_p$ , кДж/моль	$U_a$ , кДж/моль
$1,3 \cdot 10^{-3}$	–	$8,1 \cdot 10^{14}$	123	133
0,133	0,2	$3,6 \cdot 10^{14}$	120	130
13,3	1,4	$1,8 \cdot 10^{14}$	117	123
133	7,2	$1,5 \cdot 10^{14}$	117	122

Дальнейший анализ кинетики кристаллизации выполняли на основе модели Колмогорова (ее  $\beta$ -вариант [279]). Выбор этой модели обусловлен совпадением результатов эксперимента с ее основными положениями: 1 – скорость роста кристаллов  $V_p$  постоянна при фиксированной температуре отжига; 2 – все центры кристаллизации возникают в начале процесса практически мгновенно. В этом случае интенсивность зарождения записывается как  $\beta\delta(\tau)$ , где  $\delta$  – функция Дирака, а  $\beta$  – плотность центров кристаллизации.

Кинетическое время кристаллизации  $\tau = t - \tau_c$ , где  $\tau_c$  – продолжительность скрытого периода превращения. Долю закристаллизованной площади  $Y$  можно представить как:

$$Y = 1 - \exp(-K\tau^n) \quad (7.3)$$

Показатель степени  $n$  есть размерность модели ( $n = 2, 3$ ).  $K$  – параметр, зависящий от интенсивности зарождения и скорости роста кристаллов. Для  $\beta$ -модели  $K = \gamma\beta V_p^n$ . Константа формы  $\gamma$  равна  $\pi$  для зародышей в виде диска, что соответствует нашему случаю (рис. 7.6, а и 7.6, б). После двойного логарифмирования уравнение (7.3) переходит в уравнение прямой линии:

$$\ln \ln(1 - Y)^{-1} = \ln K + n \ln \tau \quad (7.4)$$

Выражение (7.4) использовали для определения кинетических параметров  $K$  и  $n$ . Тангенс угла наклона прямых (при построении в координатах  $\ln \ln(1 - Y)^{-1} - \ln \tau$ ) дает значение  $n = 2$ , что соответствует случаю двумерной кристаллизации. Точки пересечения прямых с осью абсцисс дают значения  $\ln(K)$ . Температурная зависимость параметра  $K$  в координатах  $\ln(K) - T^{-1}$  приведена на рис. 7.10, а. Наклон прямых (с учетом значения  $n = 2$ ) позволяет определить величину энергии активации кристаллизации  $U_a$ . Полученные значения  $U_a$  также собраны в табл. 7.3.

Одним из параметров процесса кристаллизации является характерное кинетическое время  $\tau_e$ , в течение которого доля аморфной фазы уменьшается в  $e$  раз. При этом фазовое превращение претерпевает 63,2 % площади образца. Согласно (7.3)  $\tau_e = K^{-1/n}$ . Кривые зависимости  $\tau_e$  от температуры отжига пленок с различным содержанием кислорода приведены на рис. 7.10, б. Согласно рис. 7.10, б. пленки Se с малым содержанием кислорода имеют большие значения  $\tau_e$  при фиксированной температуре отжига.

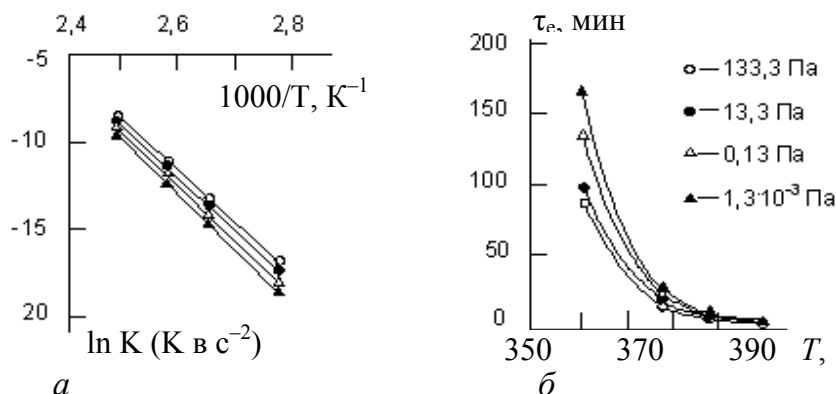


Рис. 7.10. Зависимость кинетического параметра  $K$  (а) и характерного кинетического времени  $\tau_e$  кристаллизации пленок (б) от температуры отжига

Некоторое снижение стабильности аморфных конденсатов с увеличением  $S(\text{O})$  связано с изменением характера превращения. Две нижние кривые соответствуют кристаллизации с разделением матрицы на Se и  $\text{O}_2$ , а верхние – полиморфной кристаллизации (т.е. на электронномикроскопическом уровне разделение не выявлено). При этом существенного изменения плотности зародышей не происходит. Однако выделение газонаполненных пузырьков инициирует возникновение сжимающих напряжений и повышение давления в аморфной матрице (рис. 7.11).

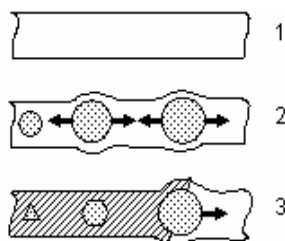


Рис. 7.11. Схема кристаллизации аморфной газонасыщенной пленки: 1 – исходное состояние; 2 – расслоение аморфной матрицы с выделением газовых пузырьков, вызывающих сжимающие напряжения в пленке (отмечены стрелками); 3 – кристаллизация селена и изменение формы пузырьков

В соответствии с принципом Ле Шателье повышение давления инициирует процесс, при котором удельный объем конденсата уменьшается [115]. Таким процессом является кристаллизация аморфного селена, поскольку возрастание плотности при этом достигает  $\sim 11\%$  [349]. Наличие сжимающих напряжений способствует понижению энергии активации  $U_p$  (табл. 7.3) и ускорению роста кристаллов. Ранее ускорение кристаллизации Sb под воздействием сжимающих напряжений наблюдали в [366]. В целом же стабильность лазерных конденсатов Se и Se-O не ниже стабильности конденсатов, получаемых термическим испарением. В последнем случае значения энергии активации роста составляют  $75 - 96$  кДж/моль [357, 362].

Было отмечено, что при лазерном распылении селена как в вакууме, так и в атмосфере  $O_2$  формируется структура, близкая ко второй аморфной форме (a-SeII), показанной на рис. 7.1, б. При этом средняя величина первого координационного числа  $N_1$  для всей пленки Se задается процентным соотношением полимеризующих атомов типа А (для которых  $N_1 = 4$ ) и атомов типа Б внутри цепных молекул ( $N_1 = 2$ ). Повышенное значение  $N_1 = 2, 3$ , по сравнению с данными [348, 361] ( $N_1 = 2,2$  по табл. 7.2), свидетельствует о большей концентрации полимеризующих атомов типа А в лазерных конденсатах селена. Следуя [348], процент этих атомов  $X$  в аморфной структуре можно оценить, исходя из соотношения:

$$2 \cdot (100 - X) + 4 \cdot X = N_1 \cdot 100. \quad (7.5)$$

При  $N_1 = 2,3$  значение  $X$  составляет  $15\%$ . Для конденсатов a-SeII, полученных термическим путем,  $X = 10\%$ . Причиной формирования структуры селена, близкой к аморфной форме 2, следует считать разогрев поверхности и отжиг пленки потоком конденсирующихся частиц в течение осаждения каждой порции вещества. Определяющую роль в этом процессе играет высокоэнергетическая ионная компонента пароплазменного факела Se, где энергия ионов достигает  $\sim 100$  эВ.

Возможные механизмы легирования кислородом селена, осажденного термическим испарением, приведены в [356]. Показано, что основная роль принадлежит точечным дефектам: металлическим примесям и концам селеновых цепей с оборванными валентными связями. В последнем случае происходит образование центров типа  $O_2^-$ . Насыщение таких дефектов кислородом делает невозможным легирование Se выше определенного уров-

ня, задаваемого их концентрацией в аморфной пленке. Об этом свидетельствуют данные [358], где  $C(O)$  не превышала 0,12 ат. %. Превзойти этот уровень не удавалось ни путем повышения  $P(O_2)$  в испарительной камере, ни за счет уменьшения скорости испарения селена при фиксированном  $P(O_2)$ .

Значительно повысить содержание кислорода в Se позволяет метод импульсного лазерного испарения. В этом случае высокоэнергетичные ионы ЛЭП вызывают диссоциацию молекул  $O_2$  и ионизацию кислорода, что усиливает его адсорбцию на поверхности пленки во время паузы между импульсами осаждения. В дальнейшем кислород замуровывается внутри пленки, в результате чего аморфный конденсат приобретает конгломератную структуру [367]. Она показана на рис. 7.12.

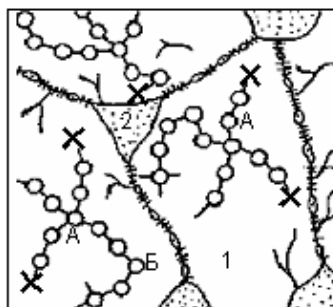


Рис. 7.12. Конгломератная структура аморфных кислородсодержащих конденсатов селена: 1 – аморфные гранулы (a-SeII), содержащие кислород на концах селеновых цепей (отмечено крестиками); 2 – микропоры и аморфные прослойки, обогащенные избыточным кислородом. А – полимеризующие атомы селена, имеющие координационное число  $N_1 = 4$ . Б – атомы селена внутри цепей, имеющие  $N_1 = 2$  [367]

Области типа 1 соответствуют гранулам аморфного Se (форма 2), дефектные центры которого насыщены кислородом (отмечен крестиком). Избыточный кислород сосредоточен в микропорах и в аморфных прослойках (заштрихованные участки 2). Их доля в пленке возрастает как при повышении  $P(O_2)$  во время распыления Se, так и при увеличении паузы между импульсами осаждения плазмы (рис. 7.3, а и б соответственно). Межгранулярные границы, разделяющие кластеры a-SeII, до определенного момента могут действовать как эффективные кристаллизационные барьеры, препятствующие фазовому переходу.

При отжиге пленки межгранулярные границы разрушаются, а избыточный кислород выделяется в виде микропор и пузырей, химически не взаимодействуя с Se. Далее полиморфно кристаллизуется селен. Подобный тип превращения следует рассматривать как специфическую разновидность преимущественной кристаллизации (согласно классификации [211]). Специфика состоит в том, что первоначально выделяемое вещество находится не в кристаллическом, а в газообразном состоянии. Переход от одностадийной полиморфной к двухстадийной преимущественной кристаллизации происходит при концентрациях кислорода выше определенного уровня (порядка 0,12 ат. % [356, 358]). Поэтому методами электронной микроскопии преимущественная кристаллизация фиксируется при значительно больших концентрациях кислорода. Это иллюстрирует рис. 7.6, а, где расслоение аморфной фазы выявлено при  $C(O) \cdot 0,5$  ат. %. Ранее одностадийную кристаллизацию с расслоением наблюдали в аморфных пленках  $Nb_2O_5$  [368]. Однако в этом случае на фронте роста выделение  $NbO_2$  (кристалл) и  $O_2$  (газонаполненные поры) происходило одновременно. Согласно той же схеме [211], такое превращение соответствует эвтектической реакции кристаллизации.

### 7.3. Лазерные конденсаты теллура

Как уже отмечали, склонность к образованию аморфного состояния теллура значительно меньше, чем селена. При термическом осаждении в вакууме в зависимости от скорости испарения образуются как кристаллические, так и аморфные слои [251]. Последние, однако, непосредственно после осаждения самопроизвольно кристаллизуются [369] с образованием кристаллической решетки гексагональной модификации (табл. 7.1). Известны работы, где аморфный Te получали импульсным лазерным распылением в вакууме [98, 99]. В данном разделе показана возможность регулирования механизма конденсации и фазового состояния теллура путем варьирования условий распыления мишени – частоты следования импульсов и давления газа в испарительной камере.

Условия распыления Te были аналогичны распылению Se. За один импульс излучения осаждали слой  $d_1 \sim 0,03$  нм. Использовали как нейтральные (пленки аморфного углерода), так и ориентирующие подложки



(кристаллы KCl, сколотые по (001)). Установлена зависимость структурного состояния Te от частоты следования импульсов лазерного излучения  $\nu$ . При  $\nu = 12,5$  Гц на подложках обоих типов при комнатной температуре конденсировались аморфные пленки. Их кристаллизация (прогрев электронным лучом) проходила полиморфно, что характерно для чистых элементов. Кривые фотометрирования электронограмм до и после кристаллизации Te приведены на рис. 7.13. Положение всех максимумов на кривой 2 соответствует чистому кристаллическому теллуру.

При больших частотах ( $\nu = 25$  и  $50$  Гц) пленки были кристаллическими: на нейтральных подложках поликристаллические, а на ориентирующих – с преимущественной ориентацией (рис. 7.14, а и б). На KCl имел место двухпозиционный рост с ориентационным соотношением [370]:

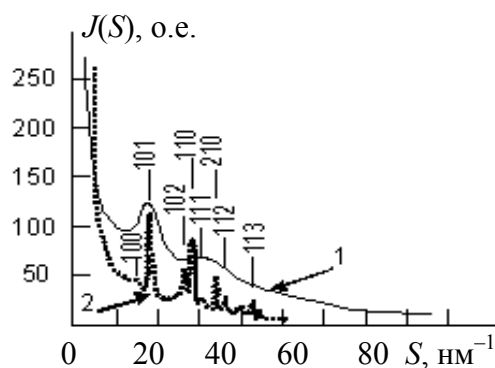
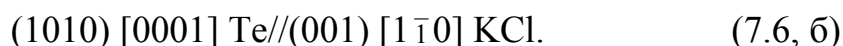
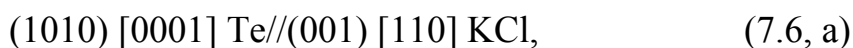


Рис. 7.13. Кривые фотометрирования электронограмм до и после кристаллизации пленки аморфного Te (кривые 1 и 2 соответственно)



Аналогичная ориентация (7.6) реализуется на (001) KBr ( $T_{\text{п}} = 423$  К) при термическом испарении  $T_{\text{е}}$  с частичной ионизацией осаждаемого потока [371].

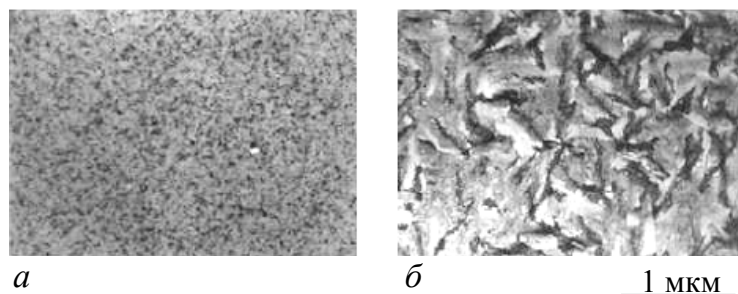


Рис. 7.14. Формирование кристаллических пленок Te на подложках аморфного углерода (а) и (001) KCl (б). Лазерное испарение на частоте  $\nu = 25 \text{ с}^{-1}$

В атмосфере кислорода Те распыляли в интервале давлений  $P(\text{O}_2)$  от  $10^{-4}$  до 13 Па при частоте следования импульсов  $\nu = 50 \text{ с}^{-1}$ . При низком давлении кислорода формировались кристаллические пленки Те (рис. 7.15). При давлении  $P(\text{O}_2) \sim 1,3$  Па наблюдали одновременное сосуществование кристаллической и аморфной фаз. Выше 13 Па формируется аморфный конденсат.

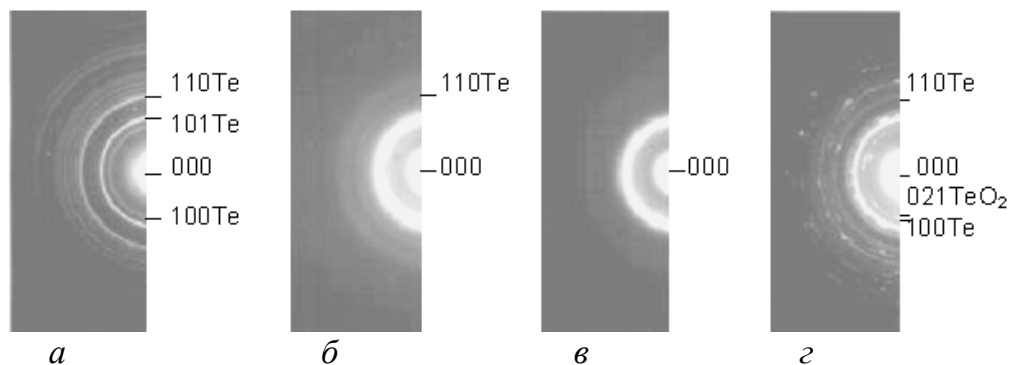


Рис. 7.15. Влияние давления кислорода  $P(\text{O}_2)$  в испарительной камере на структуру и состав конденсата теллура: *а* –  $P(\text{O}_2) = 0,13$  Па; *б* –  $P(\text{O}_2) = 1,3$  Па; *в* –  $P(\text{O}_2) = 13$  Па; *г* – тот же конденсат после кристаллизации «in situ»

Графики функций нормированной интенсивности когерентного рассеяния электронов  $J_n(S)$  и ФРР атомов аморфного конденсата, осажденного при  $P(\text{O}_2) \sim 13$  Па, показаны на рис. 7.16. Результаты электронографического анализа сведены в табл. 7.4. Там же для сравнения приведены координационные радиусы и числа для кристаллического и аморфного Те (термическое испарение в вакууме [347]), а также для стеклообразного  $\text{TeO}_2$  [372].

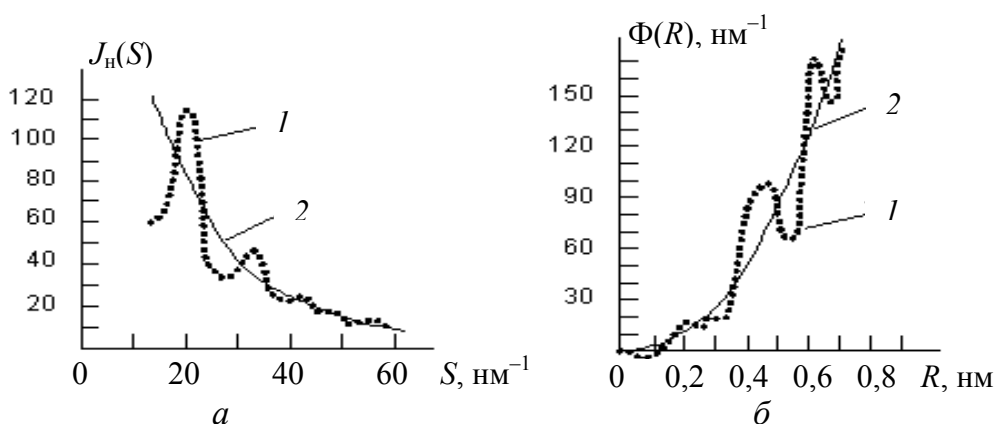


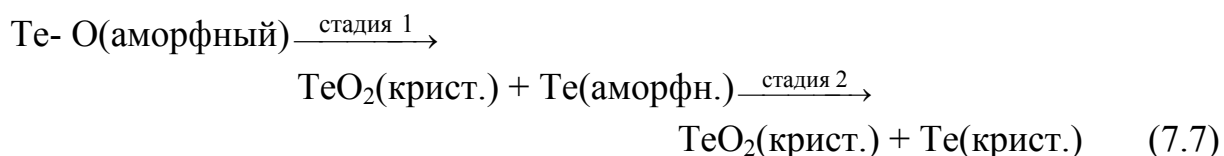
Рис. 7.16. Электронографический анализ аморфного Те, осажденного в атмосфере кислорода (при 13 Па): *а* – нормированная интенсивность когерентного рассеяния (кривая 1) и  $f^2(S)$  для электронов с энергией 100 кэВ (кривая 2); *б* – функция радиального распределения (кривая 1) и  $4\pi R^2 \rho_0$  (кривая 2)

Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что уже в аморфном конденсате часть атомов теллура химически связана с кислородом: на ФРР выявлены координационные радиусы, отвечающие расстояниям как Те-Те, так и Те-О. Установлено, что для аморфных конденсатов Те-О характерен преимущественный тип реакции кристаллизации. Она протекает по схеме (7.7):

Таблица 7.4 – Электронографический анализ аморфного теллура

№ п/п	Образец	$R_i$ , нм	$N_i$	Лит.
1	Кристаллический теллур с гексагональной решеткой	0,2835*; 0,35; 0,444; 0,446; 0,489; 0,528; 0,593*; 0,602; 0,629; 0,660; 0,693	2,0; 4,0; 2,0; 6,0; 4,0; 2,0; 2,0; 4,0; 4,0; 2,0;	[347]
2	Жидкий теллур при 738 К	0,29; 0,37; 0,43; 0,64	2	[373]
3	Аморфный теллур. Термическая конденсация при т-ре жидкого Не и последующий отогрев до 283 К.	0,279; 0,339; 0,365; 0,423	1,7; 1,0; 1,8	[347]
4	Стеклообразный $\text{TeO}_2$	0,195; 0,275; 0,363; 0,438	4,3; 1,9	[372]
5	Лазерное испарение Те при $P(\text{O}_2) \sim 13$ Па	0,202; 0,276; 0,421; 0,474	1,34; 2,18	Работа

Примечание: \* отмечены межатомные расстояния внутри цепочек Те.



На 1-й стадии реакции в аморфной матрице Те-О выделяются кристаллы  $\alpha\text{-TeO}_2$  (теллуриит), имеющие орторомбическую решетку. При этом аморфная матрица обедняется кислородом. Аморфный теллур кристаллизуется на 2-й стадии (7.7). Результаты индирования электронограммы закристаллизованной пленки (рис. 7.15, з) приведены в табл. 7.5. Там же для сравнения приведены табличные данные орторомбического  $\alpha\text{-TeO}_2$  ( $a = 0,5607$ ;  $b = 1,2034$  и  $c = 0,5463$  нм) и гексагонального теллура

( $a = 0,44572$  и  $c = 0,59290$  нм).

Проведенные исследования показали, что при лазерном испарении Те удастся получать слои как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Распыление в вакууме на частоте  $\nu = 12,5 \text{ с}^{-1}$  приводит к формированию аморфных пленок. При увеличении  $\nu$  в два раза и более формируются поликристаллические пленки. Причину смены механизма пар-аморфная фаза (П-Ам) на пар-кристалл (П-Кр) можно пояснить, используя диаграмму механизмов роста пленок при ИЛН, приведенную на рис. 1.8. С ростом  $\nu$  повышается уровень тепловой энергии  $Q$ , запасенной конденсатом. Это увеличивает подвижность адатомов, что приводит к формированию кристаллических зародышей. Отсутствие сферолитоподобных структур на электронно-микроскопических изображениях пленок свидетельствует в пользу именно механизма П-Кр, а не П-Ал-Кр (пар-аморфная лабильная фаза-кристалл).

Таблица 7.5 – Состав конденсата Те-О после кристаллизации

№ п/п	Данные эксперимента			Данные таблиц	
	$d$ , нм	Фаза	(hkl)	$d$ , нм	№ JCPDS
1	0,405	TeO <sub>2</sub>	021	0,405	9-433
2	0,387	Te	100	0,386	4-0554
3	0,325	TeO <sub>2</sub>	121	0,328	9-433
		Te	101	0,323	4-0554
4	0,301	TeO <sub>2</sub>	040	0,3008	9-433
5	0,245	TeO <sub>2</sub>	102	0,2453	9-433
6	0,235	Te	102	0,2351	4-0554
7	0,223	Te	110	0,2228	4-0554
8	0,209	Te	111	0,2087	4-0554
9	0,2049	TeO <sub>2</sub>	240, 151	0,2050	9-433
10	0,197	Te	003	0,1980	4-0554
11	0,184	Te	201	0,1235	4-0554
12	0,179	TeO <sub>2</sub>	161	0,1785	9-433
13	0,176	TeO <sub>2</sub>	232	0,1759	9-433
14	0,170	TeO <sub>2</sub>	321	0,1696	9-433
15	0,162	Te	202	0,1616	4-0554
16	0,152	TeO <sub>2</sub>	252, 213	0,15176	9-433
17	0,148	Te	113	0,1479	4-0554

Если уменьшить подвижность адатомов, сохраняя значение  $\nu$ , при котором реализуется механизм конденсации П-Кр, то должен восстановиться механизм П-Ам. В работе это показано на примере распыления Те в атмосфере  $O_2$ . Адсорбция газовых молекул на ростовой поверхности подавляет миграцию адатомов Те; растет аморфный конденсат.

Теллур менее электроотрицательный элемент, чем селен. Электроотрицательность по Полингу равна 2,1 для Те и 2,4 для Се. Он более активно взаимодействует с кислородом: для  $TeO_2$  теплота образования  $\Delta H^0_{обр} = -320,75$  кДж/моль, а для  $SeO_2$   $\Delta H^0_{обр} = -225$  кДж/моль [374]. Поэтому при напылении в газовой среде часть атомов кислорода, адсорбированных на поверхности роста и впоследствии замурованных в пленке, химически взаимодействует с теллуром. В селене же химическое взаимодействие с кислородом ни в аморфной фазе, ни в процессе кристаллизации не выявлено.

При прогреве аморфных конденсатов Се-О и Те-О происходит преимущественная кристаллизация (схемы (7.1) и (7.6)). Основное отличие состоит в том, что на первой стадии реакции (7.1) кислород выделяется в чистом виде (пузыри в аморфном Се), а на первой стадии реакции (7.6) кислород выделяется в соединении  $TeO_2$ .

#### 7.4. Лазерные конденсаты сурьмы

Картина структурообразования пленок при лазерном распылении сурьмы в вакууме и в атмосфере  $O_2$  в целом та же, что и при лазерном распылении теллура. Однако есть некоторые детали, связанные с большей склонностью образования аморфного состояния Sb по сравнению с Те (но меньшей по сравнению с Се). Последнее утверждение согласуется с качественными предсказаниями, основанными на применении формулы (5.1). Для кристаллической сурьмы  $n_p = 3$  [223], и, согласно (5.1), для нее приведенная температура кристаллизации  $T_{пк} = 0,4$  (для Те  $T_{пк} = 0,33$ , а для Се  $T_{пк} = 0,67$ ). Так же, как и для Те, структурное состояние пленки при распылении Sb в вакууме зависело от частоты следования импульсов лазерного излучения  $\nu$ : при  $\nu = 12,5$  Гц и 25 Гц росли аморфные конденсаты, а при  $\nu = 50$  и 100 Гц – кристаллические. В случае Те подобные изменения происходили при меньших значениях  $\nu$ . Кроме того, имело место и менее рез-

кое изменение механизма конденсации. При  $\nu < 50$  Гц рост пленки проходил преимущественно по механизму П-Ам, а при  $\nu \geq 50$  Гц – по механизму П-Ам-Кр. Термин «преимущественно» употреблен в том смысле, что отдельные участки аморфной пленки сурьмы в ходе конденсации и непосредственно после нее могли самопроизвольно кристаллизироваться с образованием сферолитоподобных структур. Наличие во всех случаях именно сферолитоподобных структур на ЭМ изображениях частично или полностью закристаллизованных пленок Sb позволяет нам делать утверждение в пользу механизма роста П-Ам-Кр (рис. 7.17, а).

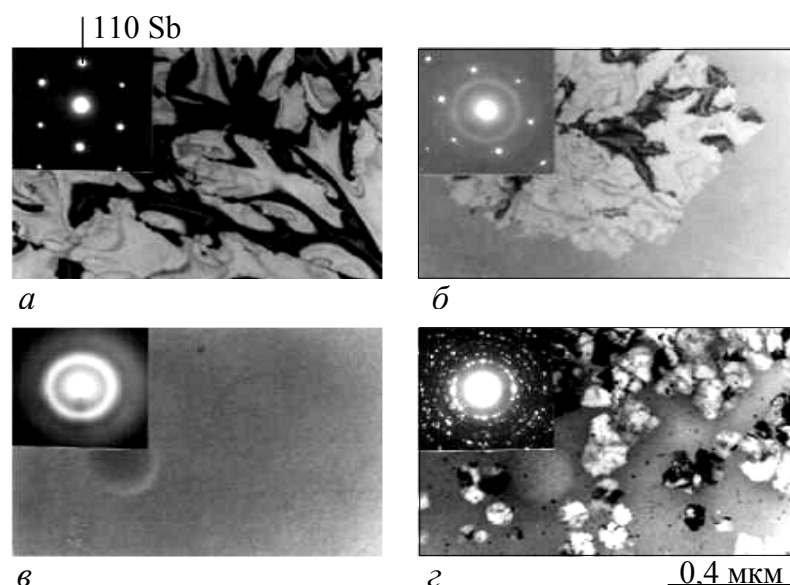


Рис. 7.17. Лазерные конденсаты сурьмы. Осаждение на аморфную пленку-подложку углерода при комнатной температуре ( $\nu = 50$  Гц): а – осаждение в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па; б –  $P(\text{O}_2) = 0,1$  Па; в –  $P(\text{O}_2) = 5,3$  Па; г – тот же участок после кристаллизации

Явление самопроизвольной кристаллизации хорошо изучено на примере термических конденсатов сурьмы [2, 375]. Эффект носит ярко выраженный характер, если толщина пленки выше критической  $d_c$ . Величина  $d_c$  зависит от скорости конденсации  $V_c$  и типа подложки. На углеродных пленках-подложках  $d_c$  монотонно уменьшается от 20 до 6 нм с ростом  $V_c$  от 0,01 до 1 нм/с [373]. Это объясняется более ранним наступлением стадии контактирования островков и сплошности пленки с ростом  $V_c$ , что облегчает распространение фронта кристаллизации. Наличие газовых примесей

ухудшает контакт между островками Sb, что препятствует кристаллизации и повышает ее энергию активации [375]. Поэтому стабилизировать аморфное состояние можно путем испарения Sb в газовой среде.

В атмосфере кислорода сосуществование аморфной и кристаллической фаз наблюдали при  $P(\text{O}_2) \approx 0,1$  Па (на порядок меньше чем в случае Te). С ростом давления доля кристаллической сурьмы уменьшалась, и при  $P(\text{O}_2) \approx 5,3$  Па формировался аморфный конденсат (рис. 7.17, б и в). Его кристаллизация (прогрев эл. лучом) сопровождалась выделением в аморфной матрице мелкодисперсных кристаллов оксида  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , что показано на рис. 7.17, г.

Отмечено, что избыточный кислород, не вступивший в реакцию с сурьмой, может выделяться в виде газонаполненных пузырьков и пор на стадии, предшествующей кристаллизации. Выделение пузырьков на рис. 7.16, г едва заметно, однако этот эффект усиливается с ростом  $P(\text{O}_2)$ .

### **7.5. Взаимосвязь структуры и положения элемента в периодической таблице Менделеева**

Анализ наших и литературных данных по лазерному осаждению химических элементов в вакууме (при комнатной температуре подложки) показал, что имеется определенная зависимость структуры пленки от положения элемента в таблице Менделеева [104].

- **Подгруппа IIIa.** В ( $Z=5$ ). Пленка аморфная. Al ( $Z=13$ ). Двухфазная пленка, содержащая аморфный оксид и кристаллический алюминий. In ( $Z=49$ ). Пленка кристаллическая.

- **Подгруппа IVa.** C ( $Z = 6$ ). Пленка аморфная. Si ( $Z = 14$ ). Пленка аморфная. Ge ( $Z = 32$ ). Пленка аморфная. Для Sn ( $Z = 50$ ) реализуются два механизма конденсации: пар – жидкость и пар – кристалл [70 – 72]. Pb ( $Z = 82$ ). Поликристаллическая пленка (рис. 7.18, а).

- **Подгруппа Va.** Sb ( $Z = 51$ ). Аморфные и кристаллические пленки. Bi ( $Z = 83$ ). Кристаллические пленки (рис. 7.18, б).

- **Подгруппа VIa.** Se ( $Z = 34$ ). Конденсат аморфный [376]. Te ( $Z = 52$ ) – аморфные и кристаллические пленки.

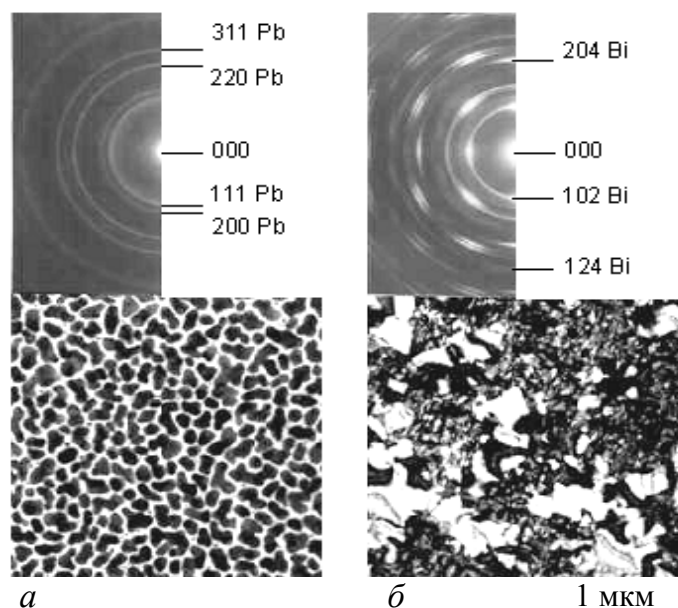


Рис. 7.18. Кристаллические конденсаты  $p$  – элементов:  $a$  – свинец на пленке-подложке из аморфного углерода;  $b$  – висмут на (001) KCl

Приведенные данные сведены в табл. 7.6 [377]. Они свидетельствуют о возрастании склонности к образованию кристаллических фаз с ростом атомного номера  $Z$  внутри подгруппы периодической системы, что совпадает с увеличением роли металлической связи в распыляемом веществе [378]. Все элементы подгрупп IVa – VIa являются  $p$ -элементами (с ростом атомного номера электронами заполняются  $p$ -орбитали). Большинство из них в виде простых веществ проявляют полупроводниковые свойства. В табл. 7.6 они выделены сплошной ломаной линией и находятся правее границы Цинтля (пунктирная стрелка).

При лазерной конденсации элементов этой области, как правило, образуются аморфные фазы. Элементы, находящиеся над нижней границей области (5-й период), образуют как аморфные, так и кристаллические конденсаты. Элементы, находящиеся под нижней границей области (6-й период), строго образуют кристаллические пленки. Это металлы и полуметаллы.



Таблица 7.6 – Структура лазерных конденсатов некоторых элементов периодической системы [377]

Подгруппа				
IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
○ B	○ C	N	O	F
□ Al	○ Si	P	○ S	Cl
Ga	○ Ge	As	○ Se	Br
□ In	○ Sn	○ Sb	○ Te	I
Tl	□ Pb	□ Bi	Po	At

Примечание: ○ – аморфные фазы; ■ – аморфные и кристаллические фазы;  
□ – кристаллические фазы.

Элементы, находящиеся внутри выделенной области табл. 7.6, в структурах простых веществ образуют ковалентные связи в соответствии с правилом октета: каждый атом имеет 8- $N$  ближайших соседей ( $N$  – номер группы). В конденсированном состоянии они легко образуют аморфные и стеклообразные фазы. Поскольку ковалентная связь является направленной и насыщенной, то для образования кристаллической структуры недостаточно простого сближения частицы с фронтом кристаллизации на расстояние действия межатомных сил (как в случае кристаллизации металлов). Необходимым условием является также ориентация частицы в такое положение, когда образуется наибольшее число связей с соседями с соблюдением требуемых величин валентных углов. Поэтому элементарный акт кристаллизации является двухстадийным и включает сближение и ориентацию частицы [379].

При конденсации лазерной эрозионной плазмы протекание второй стадии затруднено вследствие высокой мгновенной скорости конденсации  $V_1$ . Происходит закалка неравновесных состояний и формирование некристаллических твердотельных структур. Их стабильность тем выше, чем больше полиморфных модификаций может образовывать элемент. Стабильность характеризуется приведенной температурой кристаллизации  $T_{\text{пк}}$  ( $T_{\text{пк}} = T_{\text{ак}}/T_{\text{пл}}$ ), которая хорошо описывается эмпирической формулой (5.1). Для элементов с ковалентными связями (S, Se, Te, P, As, Sb, C, Si, Ge и B) приведенная температура кристаллизации превышает 0,3 [223].

## Глава 8

### ЛАЗЕРНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ Ni И СОСТАВНЫХ МИШЕНИЙ Ni-Pd

#### 8.1. Структурные и фазовые состояния, реализуемые при распылении Ni

Вопрос о полиморфизме никеля в настоящее время является дискуссионным. В [380] приводятся параметры гексагональной (ГПУ) решетки низкотемпературной  $\alpha$  модификации Ni (которая стабильна при температуре  $T$  ниже 380 °C). Параметры кубической  $\beta$  модификации Ni (решетка ГЦК) даны в [381]. В тонкопленочном состоянии (например, при термическом испарении Ni в вакууме) вероятность регистрации конденсата со структурой ГПУ возрастает. В [145] это положение трактуется как фазовый переход при уменьшении толщины пленки. Превращение обусловлено изменением свободной энергии при возрастании относительной доли поверхности.

В последнее время резко возрос интерес к наночастицам Ni в связи с их магнитными, электрофизическими и каталитическими свойствами. Наноструктуры с ГПУ решеткой наблюдали при гетероэпитаксиальном росте Ni на (001) поверхности MgO [382]. С увеличением латерального размера островков выше  $\sim 5$  нм (при толщине  $\sim 2,5$  нм) происходило превращение решетки ГПУ в «нормальную» ГЦК решетку по мартенситному механизму. Наночастицы Ni как с ГПУ, так и с ГЦК решетками, получали методами сложных технологических циклов осаждения из растворов и термического разложения никелевых органо-металлических прекурсоров [383]. Магнитные свойства наночастиц Ni с ГПУ и с ГЦК решетками соответствовали как парамагнитным, так и ферромагнитным состояниям.

Структурно-фазовые состояния пленок, реализуемые при импульсном лазерном распылении Ni в вакууме и в атмосфере кислорода, сведены в табл. 8.1 [384]. В зависимости от давления  $P$  и температуры  $T_n$  формируются следующие фазы.

1. Аморфная фаза. Образуется при конденсации в вакууме лазерной эрозионной плазмы никеля при комнатной температуре как на ориентирующих подложках (001)KCl, так и на неориентирующих подложках в виде

кристаллов (001)KCl, покрытых пленкой аморфного углерода (C/(001)KCl). При отжиге пленка переходит в поликристаллическое состояние с образованием мелкодисперсных кристаллов Ni со структурой ГЦК.

Таблица 8.1 – Структура пленок, осажденных на (001)KCl лазерным распылением Ni

$T(^{\circ}\text{C})$	20	80	150	250	390	430
$P(\text{Па})$						
$5 \cdot 10^{-3}$	аморф. (Ni)	пол. (Ni-гпу)	пол. (Ni-гпу)	текстура (Ni-гпу)	текстура (Ni-гпу)	(001) (Ni-гцк)
0,13	пол. (NiO-гцк)	пол. (NiO-гцк)	пол. (NiO-гцк)	—	—	—
1,33	пол. (NiO-гцк)	пол. (NiO-гцк)	—	—	—	
13,3	пол. (NiO-гцк)	—	—	—	—	

*Примечание:* аморф. – аморфная пленка; пол. – поликристаллическая пленка; (001) – эпитаксиальная пленка в параллельной относительно подложки ориентации.

2. Оксидная фаза NiO в поликристаллическом состоянии. Кристаллическая структура – ГЦК. Образуется при лазерном распылении Ni в атмосфере кислорода при  $P(\text{O}_2) \geq 0.13$  Па.

3. Поликристаллические и текстурированные пленки Ni с метастабильной ГПУ решеткой. Образуются при конденсации Ni в вакууме в интервале температур подложки 80–390 °C. При отжиге пленка переходит в стабильное состояние Ni со структурой ГЦК.

4. Поликристаллические (на не ориентирующих подложках) и эпитаксиальные (на ориентирующих подложках) пленки Ni с ГЦК решеткой. Образуются при конденсации Ni в вакууме в интервале температур подложки 400–430°C.

На рис. 8.1, а приведены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки Ni в исходном метастабильном состоянии (с решеткой ГПУ), осажденной в вакууме на (001) KCl при 440 К [385]. Средний размер зерен  $D_{\text{ср}} = 5,9$  нм.

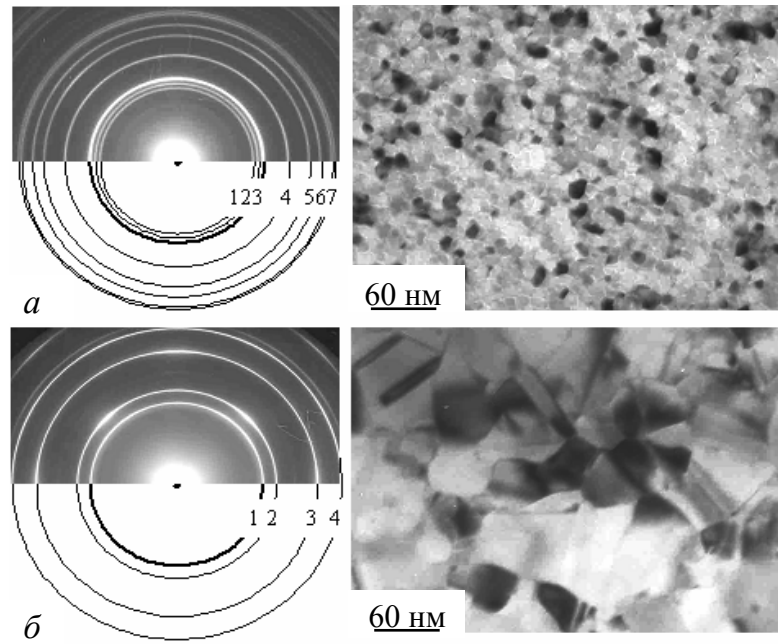


Рис. 8.1. Структура пленок, осажденных лазерным распылением никеля: *а* – Электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки Ni в исходном метастабильном состоянии. Конденсация паро-плазменного потока при давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  Па и температуре 250 °С; *б* – то же после отжига на подложке в течение двух часов при 450 °С [385].

Экспериментальная электронограмма пленки (левая верхняя часть рисунка) совмещена с теоретической электронограммой (левая нижняя часть рисунка) для поликристалла со структурой ГПУ. Радиусы окружностей теоретической электронограммы  $R$  удовлетворяют соотношению:

$$R = G \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{3}{8}l^2}. \quad (8.1)$$

В (8.1) учтено то, что для структуры ГПУ отношение параметров элементарной ячейки кристаллической решетки  $\gamma = \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ .  $G$  – масштабный множитель.  $h$ ,  $k$  и  $l$  есть индексы Миллера кристаллических плоскостей. Отражения, для которых  $\frac{4h + 2k + 3l}{3}$  – число нечетное, являются запрещенными.

Поэтому окружности, диаметры которых удовлетворяют такому соотношению, на теоретической электронограмме не приведены. Если экспериментальная электронограмма соответствует дифракции электронов на

пленке со структурой ГПУ, то, меняя масштабный множитель  $G$ , можно добиться полного совпадения колец экспериментальной электронограммы с окружностями теоретической при их совмещении. Поскольку для экспериментальной электронограммы на рис. 8.1, *а* это имеет место, то отражениям под номерами 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы  $h, k, l$  решетки ГПУ.

Из данных, полученных в результате расшифровки электронограммы рис. 8.1, *а* следует, что при лазерном испарении Ni на подложке KCl при  $T_s = 440$  К формируется метастабильная фаза  $\alpha$ -Ni с параметрами  $a = 0,265 \pm \pm 0,001$  nm,  $c = 0,432 \pm 0,001$  nm и  $\gamma = 1,63 \pm 0,01$ . Эти значения близки к данным рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ [382].

В результате отжига кристаллическая решетка пленки Ni трансформируется. Электронограмма, ее схема и электронно-микроскопическое изображение структуры приведены на рис. 8.1, *б*. После отжига в пленке появляется слабое упорядочение слоя никеля в параллельной относительно подложки (001) KCl ориентации. Средний размер зерен никеля  $\bar{D}$  после отжига увеличивается до 62,7 нм. Радиусы окружностей теоретической электронограммы от поликристалла со структурой ГЦК удовлетворяют соотношению:

$$R = G\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}, \quad (8.2)$$

причем для ГЦК структур разрешенными являются отражения с одинаковой четностью. Поскольку на рис. 8.1, *б* кольца экспериментальной электронограммы совпадают с окружностями теоретической электронограммы для структуры ГЦК, то отражениям 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы  $h, k, l$  решетки ГЦК. После отжига пленка приобретает структуру ГЦК с параметром решетки  $a_0 = 0,352 \pm 0,001$  nm.

На рис. 8.2, *а* приведена диаграмма, отражающая зависимость среднего размера зерен никеля  $\langle D \rangle$  от температуры конденсации  $T_s$  и последующего отжига на подложке (001) KCl [385, 386]. Сплошная кривая  $I$  проведена через точки, характеризующие размер зерен Ni непосредственно после осаждения пленки. Стрелки соединяют данные, соответствующие образцам до отжига (со структурой ГПУ) и после отжига (со структурой ГЦК). В соответствии с графиком во всех случаях многократное возраста-

ние  $\langle D \rangle$  сопровождается фазовым переходом кристаллической решетки Ni из состояния ГПУ в состояние ГЦК.

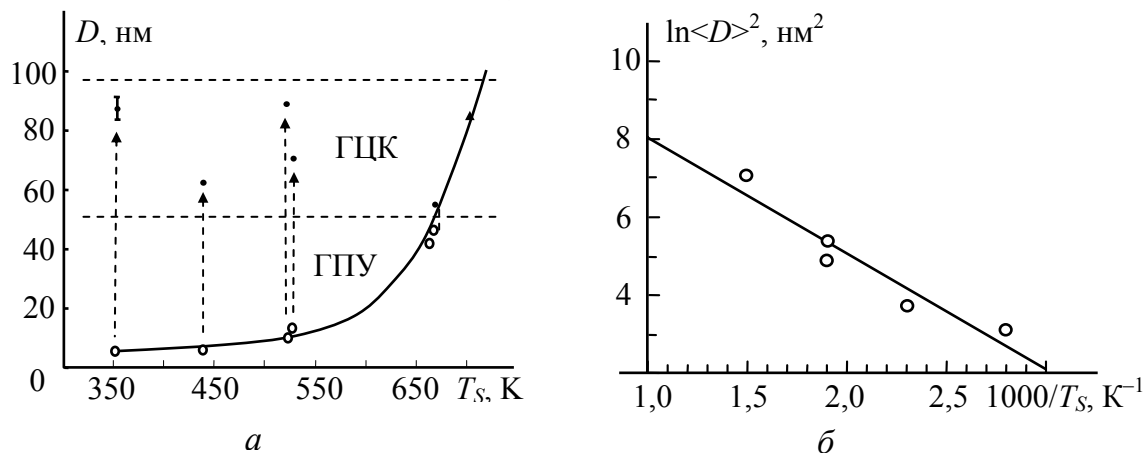


Рис. 8.2. *а* – зависимость среднего размера зерен никеля  $\langle D \rangle$  от температуры конденсации  $T_s$  и последующего отжига. Кривая проведена через точки, характеризующие размер зерен Ni непосредственно после осаждения пленки. Стрелки соединяют данные, соответствующие образцам до и после отжига.  $\circ$  – фаза никеля ГПУ.  $\bullet$  – фаза никеля ГЦК.  $\blacktriangle$  – фаза никеля ГЦК после конденсации; *б* – Построение в координатах  $\ln \langle D \rangle^2 - 1000/T_s$ , выполненное для пленок никеля со структурой ГПУ

Приведенные данные о структурно-фазовом состоянии пленок, осажденных распылением никеля, соответствуют ряду областей диаграммы, приведенной на рис. 6.17 (для никеля величина начальной теплоты адсорбции кислорода  $Q_0 = 448$  кДж/моль [289]). Структура, формирующаяся в атмосфере кислорода при  $P(\text{O}_2) \geq 0,13$  Па соответствует области IV, когда образуется стехиометрический оксид состава NiO, имеющий ГЦК – решетку [386]. С понижением давления реализуется аморфное состояние, соответствующее области III. Увеличение потока металлической компоненты  $J_1$  инициирует переход в область I. Этот случай реализуется при совместном лазерно-термическом методе соосаждения паро-плазменного потока и потока атомов металла, испаряемого термически.

Результаты зависимости среднего размера зерен никеля  $\langle D \rangle$  со структурой ГПУ от температуры подложки  $T_s$ , построенные в координатах  $\ln \langle D \rangle^2 - 1000/T_s$ , представлены на рис. 8.2, *б*. Из этого рисунка следует, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, уравнение которой имеет вид:

$$\ln \langle D \rangle^2 = a + b \left( \frac{1000}{T_s} \right), \quad (8.3)$$

где  $a = 11,06$  и  $b = -2,99$ . С другой стороны, известно [387], что зависимость среднего размера зерен  $\langle D \rangle$  в конденсированных пленках может быть описана экспоненциальной функцией вида:

$$\langle D \rangle^2 = A \exp \left( - \frac{U}{RT_s} \right). \quad (8.4)$$

В уравнении (8.4)  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $U$  – эффективное значение энергии активации процессов, контролирующих образование зерен. Сопоставляя уравнения (8.3) и (8.4) и используя приведенные выше значения коэффициентов  $a$  и  $b$ , получаем:  $A = 6,4 \cdot 10^{-14} \text{ (м}^2\text{)}$  и  $U = 24,86 \text{ кДж/моль}$  ( $0,26 \text{ эВ/атом}$ ).

Согласно [387] характерные значения  $U$  для чистых металлов, осажденных в интервале  $T_s$ , не превышающих  $0,3$  температуры плавления металла (так называемая первая зона конденсации), составляет  $0,2\text{--}0,25 \text{ эВ/атом}$ . Следует заключить, что установленное в данной работе для никеля значение  $U = 0,26 \text{ эВ/атом}$  находится в удовлетворительном согласии с литературными данными.

## 8.2. Объемные изменения при отжиге пленок Ni

Относительное изменение плотности никеля  $\gamma$  в результате фазового перехода определяли «in situ» непосредственно в колонне электронного микроскопа согласно [342, 343]. Использовали соотношение (6.6). Установлено, что в случае фазового перехода пленки Ni из аморфного в кристаллическое состояние относительное изменение плотности  $\gamma = 7,5 \pm 1,6 \%$  (с уровнем надежности  $95 \%$ ). Рис. 8.3 иллюстрирует кристаллизацию аморфной пленки Ni (конденсация при  $T_n = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), инициированную прогревом электронным пучком в колонне микроскопа [384].

Фазовый переход из структурного состояния с решеткой ГПУ – Ni в состояние с решеткой ГЦК также сопровождается увеличением плотности пленки. Рис. 8.4 иллюстрирует изменение кристаллической решетки Ni при отжиге пленки в колонне микроскопа с помощью специализированной приставки для нагрева образца. Начальное состояние пленки (ГПУ – Ni)

задано конденсацией пароплазменного потока на подложке при 80 °С. Отжиг проведен при температуре 480 °С в течение 40 мин. Микрофотографии сняты после полного остывания пленки до комнатной температуры в колонне микроскопа.

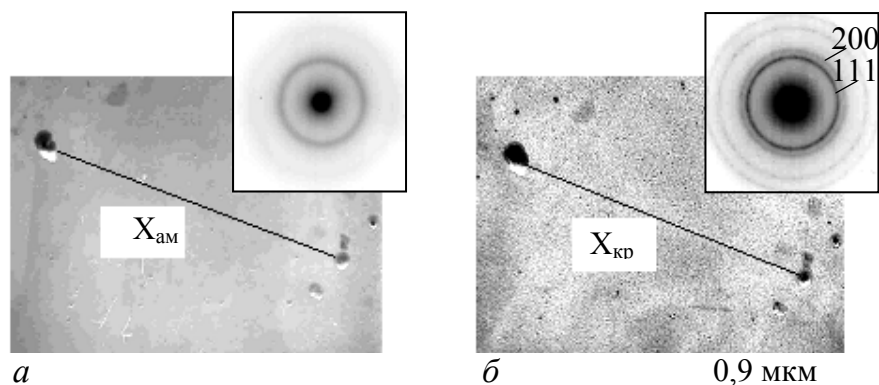


Рис. 8.3. Кристаллизация пленки Ni в колонне микроскопа под воздействием электронного пучка: *а* – изображение и картина микродифракции аморфной пленки в исходном состоянии; *б* – то же после кристаллизации аморфной пленки. Решетка Ni – ГЦК.

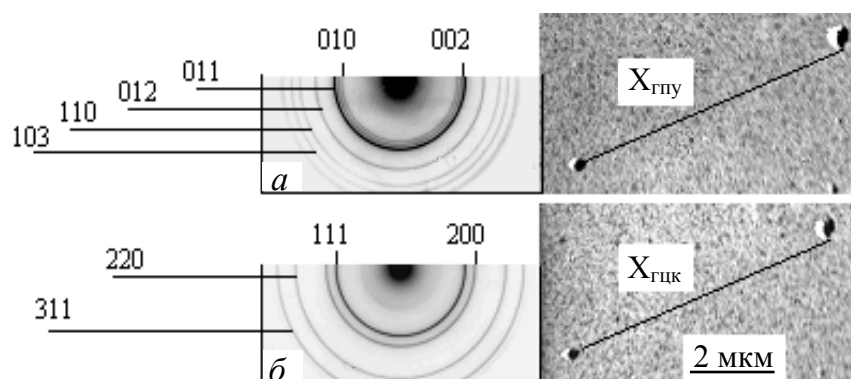


Рис. 8.4. Отжиг пленки Ni в колонне микроскопа с приставкой для нагрева образца при температуре 480 °С в течение 40 мин: *а* – электронограмма и изображение пленки Ni в исходном состоянии (решетка ГПУ); *б* – Конечное состояние пленки Ni (решетка ГЦК).

Установлено, что в случае структурного перехода ГПУ → ГЦК относительное изменение плотности никеля  $\gamma = 18,5 \pm 2,9 \%$  (с уровнем надежности 95 %) [342, 343]. Увеличение плотности при фазовом переходе ГПУ → ГЦК согласуется с данными таблиц JCPDS. Так, по данным таблиц [380] и [381] плотность Ni с решеткой ГПУ  $\rho_1 = 7,372 \text{ г/см}^3$ , а с решеткой



ГЦК  $\rho_2 = 8,911 \text{ г/см}^3$ . Следуя (6.5), для приведенных данных  $\gamma = 20,9 \%$ . Это значение укладывается в полученный в нашей работе доверительный интервал для  $\gamma$  от 15,6 до 21,4 %.

### 8.3. Ориентационные соотношения при росте и рекристаллизации пленок Ni

Рост кристаллов  $\alpha\text{-Ni}$  на поверхности (001) KCl при  $T_s = 420 \text{ K}$  происходит двухпозиционно с соблюдением следующих ориентационных соотношений между пленкой и подложкой [388, 389]. В позиции 1:

$$(110)[\bar{1}1\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (110)[001]\text{KCl}, \quad (8.5, \text{ а})$$

$$(110)[\bar{2}2\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (110)[001]\text{KCl}. \quad (8.5, \text{ б})$$

Соотношения (8.5, а) и (8.5, б) выполняются для кристаллов, принадлежащих осям зон  $[\bar{1}1\bar{1}]$  и  $[\bar{2}2\bar{1}]$  соответственно. В первом случае поверхности подложки (001) KCl параллельна плоскость  $(\bar{5}59) \alpha\text{-Ni}$ . Во втором – плоскость  $(-10\ 10\ 9) \alpha\text{-Ni}$ . В позиции 2:

$$(110)[\bar{1}1\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (\bar{1}10)[001]\text{KCl}, \quad (8.6, \text{ а})$$

$$(110)[\bar{2}2\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (\bar{1}10)[001]\text{KCl}. \quad (8.6, \text{ б})$$

Соотношения (8.6, а) и (8.6, б) выполняются для кристаллов, принадлежащих осям зон  $[\bar{1}1\bar{1}]$  и  $[\bar{2}2\bar{1}]$  соответственно.

Полиморфное превращение  $\alpha\text{-Ni}$  (ГПУ)  $\rightarrow \beta\text{-Ni}$  (ГЦК) исследовали “in situ” при изотермическом отжиге пленки ( $T_o = 750 \text{ K}$ ,  $\tau_o = 40 \text{ мин}$ ) в колонне электронного микроскопа. Результаты электронографического исследования представлены на рис. 8.5. Символом «●» обозначены рефлексy, принадлежащие кристаллам  $\alpha\text{-Ni}$  с осью зоны  $[\bar{1}1\bar{1}]$  в позиции 1. ■ – рефлексy кристаллов  $\alpha\text{-Ni}$  с осью зоны  $[\bar{1}1\bar{1}]$  в позиции 2, которая повернута в плоскости рисунка на  $90^\circ$  относительно позиции 1; ○ – рефлексy кристаллов  $\alpha\text{-Ni}$  с осью зоны  $[\bar{2}2\bar{1}]$  в позиции 1; □ – рефлексy кристаллов  $\alpha\text{-Ni}$  с осью зоны  $[\bar{2}2\bar{1}]$  в позиции 2. После отжига пленки (рис. 8.5, в) формируется фаза  $\beta\text{-Ni}$  со структурой ГЦК.

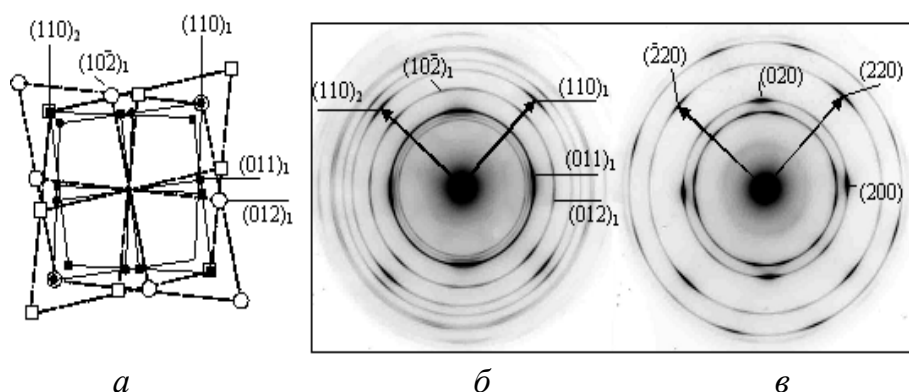


Рис. 8.5. Электронографическое исследование «in situ» полиморфного превращения ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК при изотермическом отжиге пленки Ni. а, б. Схема и фотография электронограммы пленки Ni до отжига ( $T_s = 420$  К).  $\bullet$  – рефлексы кристаллов  $\alpha$ -Ni с осью зоны  $[\bar{1}1\bar{1}]$  в позиции 1.  $\blacksquare$  – рефлексы кристаллов  $\alpha$ -Ni с осью зоны  $[\bar{1}1\bar{1}]$  в позиции 2.  $\circ$  – рефлексы кристаллов  $\alpha$ -Ni с осью зоны  $[\bar{2}2\bar{1}]$  в позиции 1.  $\square$  – рефлексы кристаллов  $\alpha$ -Ni с осью зоны  $[\bar{2}2\bar{1}]$  в позиции 2. Электронограмма этой пленки после отжига ( $T_o = 750$  К,  $\tau_o = 40$  мин).

Для кристаллов  $\alpha$ -Ni в позиции 1 с осями зон как  $[\bar{1}1\bar{1}]$ , так и  $[\bar{2}2\bar{1}]$ , дифракционный вектор  $\mathbf{g} = 110$  параллелен дифракционному вектору  $\mathbf{g} = 220$  для кристаллов  $\beta$ -Ni. Отсюда вытекают следующие ориентационные соотношения между начальной  $\alpha$ -Ni и конечной  $\beta$ -Ni фазами. Для позиции 1:

$$(110)[\bar{1}1\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (110)[001]\beta\text{-Ni}, \quad (8.7, \text{ а})$$

$$(110)[\bar{2}2\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (110)[001]\beta\text{-Ni}. \quad (8.7, \text{ б})$$

Соотношения (8.7, а) и (8.7, б) выполняются для кристаллов позиции 1, принадлежащих осям зон  $[\bar{1}1\bar{1}]$  и  $[\bar{2}2\bar{1}]$  соответственно. Для позиции 2:

$$(110)[\bar{1}1\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (\bar{1}10)[001]\beta\text{-Ni}, \quad (8.8, \text{ а})$$

$$(110)[\bar{2}2\bar{1}]\alpha\text{-Ni} // (\bar{1}10)[001]\beta\text{-Ni}. \quad (8.8, \text{ б})$$

Соотношения (8.8, а) и (8.8, б) выполняются для кристаллов позиции 2, принадлежащих осям зон  $[\bar{1}1\bar{1}]$  и  $[\bar{2}2\bar{1}]$  соответственно.

Анализ гистограмм распределения размеров зерен  $D$  в пленках Ni до и после отжига показал, что в «свободных» пленках полиморфное превращение  $\alpha$ -Ni  $\rightarrow$   $\beta$ -Ni не сопровождается значительным изменением величины зерна. В начальном и конечном состояниях размер зерен пленки  $\langle D \rangle \approx 12$  нм.

Для кристаллографического анализа  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в Ni (при нагревании образца) целесообразно воспользоваться примером обратного

аллотропического превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  [390], протекающего мартенситным путем в Co (при охлаждении образца).

На рис. 8.6, *а* исходная двухслойная ГПУ – решетка (фаза  $\alpha$ -Ni) представлена последовательностью (АБАБ...) укладки плотноупакованных слоев [386]. Рост кристалла высокотемпературной фазы  $\beta$ -Ni (рис. 8.6, *б*) начинается от некоторой плоскости типа (001) исходного гексагонального кристалла, которая остается инвариантной. Пусть первые два нижних слоя  $A_1$  и  $B_1$  плоскостей (001) фазы  $\alpha$ -Ni соответствуют первым двум нижним слоям  $A_1$  и  $B_1$  плоскостей (111) фазы  $\beta$ -Ni. После сдвига слоев ( $A_2B_2A_3B_3...$ ) плоскостей (001) фазы  $\alpha$ -Ni на вектор  $\vec{R} = \frac{2}{3}a[\bar{1}10]$  плоскости  $A_2$  и  $B_2$  двухслойной упаковки переходят соответственно в плоскости (111)  $C_1$  и  $A_2$  трехслойной упаковки. Последующие аналогичные сдвиги обеспечивают переход плоскостей  $A_3 \rightarrow B_2$  и  $B_3 \rightarrow C_2$  и т.д. В результате чего и осуществляется перестройка решетки из двухслойной упаковки в трехслойную.

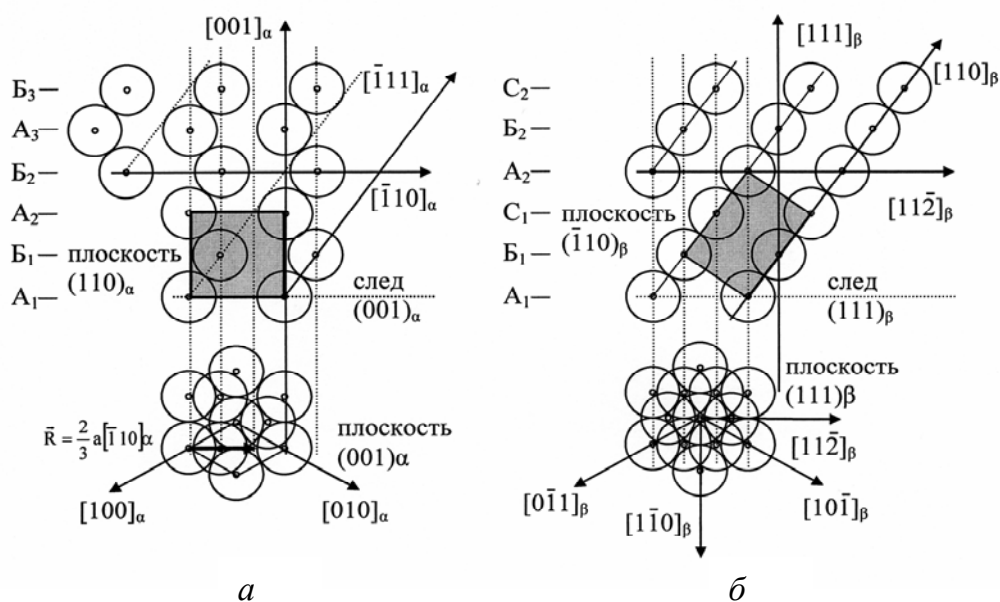


Рис. 8.6. Схема фазового превращения низкотемпературной модификации с решеткой ГПУ (фаза  $\alpha$ -Ni) в высокотемпературную модификацию с решеткой ГЦК (фаза  $\beta$ -Ni), протекающего в лазерных конденсатах при отжиге: *а* – кристаллическая решетка ГПУ в проекциях на плоскости (110) и (001); *б* – кристаллическая решетка ГЦК в проекциях на плоскости ( $\bar{1}10$ ) и (111) [386].

#### 8.4. Фазовые превращения в пленках, осажденных совместным распылением Ni и Pd

В этом случае в качестве мишеней, подлежащих распылению лазерным излучением, использовали вращающиеся диски, составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Pd (рис. 8.7). Частота вращения мишени  $\omega$  составляла  $55 - 85 \text{ s}^{-1}$ . Такая методика позволяла попеременно осаждать на подложке лазерную эрозионную плазму никеля и палладия [391, 392]. Отношение  $C_M$  площади сканирования лазерного луча по поверхности палладия  $S_{Pd}$  к общей площади поверхности сканирования диска  $S_0$  ( $C_M = S_{Pd}/S_0$ ) составляло 0; 0,25; 0,5; 0,75 и 1. Это позволяло получать как одноэлементные пленки Ni ( $C_M = 0$ ) или Pd ( $C_M = 1$ ), так и Ni - Pd сплавы.

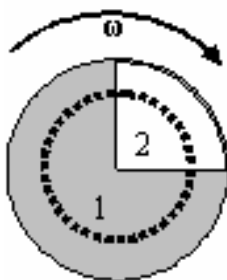


Рис. 8.7. Схема составной мишени 0,75Ni – 0,25Pd ( $C_M = 0.25$ ), предназначенной для лазерного распыления: 1 – сектор Ni; 2 – сектор Pd.

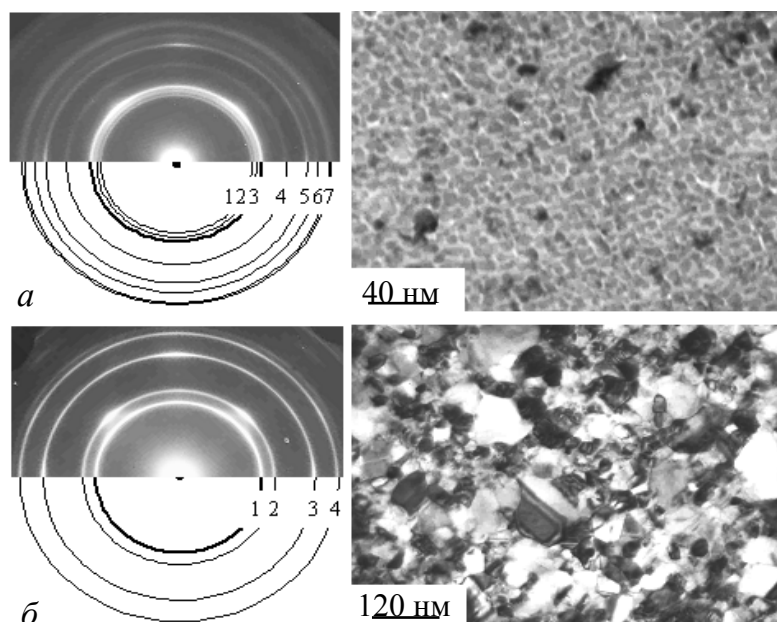


Рис. 8.8. *а* – распыление составной мишени 0,5Ni – 0,5Pd ( $C_M = 0,5$ ). Исходное состояние; *б* – то же после отжига пленки

В результате распыления составных мишеней 0,75Ni – 0,25Pd ( $C_M = 0,25$ ) и 0,5Ni – 0,5Pd ( $C_M = 0,5$ ) на подложках образовывались пленки сплава никеля с палладием. Их кристаллическая решетка также соответствовала структуре ГПУ. На рис. 8.8, *а* приведены электронограмма, ее схема и электронно-микроскопическое изображение структуры пленки, осажденных при температуре подложки  $T_S = 440$  К импульсным лазерным распылением составной мишени 0,5Ni – 0,5Pd ( $C_M = 0,5$ ). Пленка поликристаллическая со средним размером зерен  $\bar{D} = 5,4$  нм.

Результат расшифровки электронограммы на рис. 8.8, *а* приведен в табл. 8.2. Как следует из таблицы, имеет место образование пленки никель-палладиевого сплава с метастабильной кристаллической решеткой ГПУ. Ее параметры:  $a = 0,273 \pm 0,001$  нм,  $c = 0,451 \pm 0,001$  нм и  $\gamma = 1,65 \pm 0,01$ . В результате отжига структура пленки сплава трансформируется. Она приобретает кристаллическую решетку ГЦК (рис. 8.8, *б*) с параметром  $a_0 = 0,374 \pm 0,001$  нм. При этом  $\bar{D}$  возрастает до значения 36,3 нм. Результаты статистической обработки электронных микрофотографий пленок до и после отжига (3 часа при 710 К) приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2 – Структура пленок, осажденных лазерным распылением мишени 0,5Ni – 0,5Pd

Номер линии	До отжига (ГПУ) $a = 0,273$ нм, $c = 0,451$ нм, $\gamma = 1,65$ $\bar{D} = 5,4$ нм; $\sigma = 1,0$ нм		После отжига (ГЦК) $a_0 = 0,374$ нм $\bar{D} = 36,3$ нм; $\sigma = 14,1$ нм	
	$d$ , нм	$hkl$	$d$ , нм	$hkl$
1	0,236	010	0.216	(111)
2	0,225	002	0.187	(200)
3	0,207	011	0.132	(220)
4	0,162	012	0.113	(311)
5	0,137	110		
6	0,117	103		
7	0,110	200, 112		

Примечание:  $\bar{D}$  – среднее значение диаметров зерен пленки;  $\sigma$  – стандартное отклонение  $D$ .

Данные расшифровки электронограмм пленок, полученных распылением мишеней, для которых  $C_M = 0; 0,25; 0,5; 0,75$  и  $1$  (от никеля до палладия), сведены в табл. 8.3. Из таблицы видно, что при распылении мишеней Ni, 0,75Ni – 0,25Pd и 0,5Ni – 0,5Pd на подложках (001) KCl при  $T_s = 440$  К формируются пленки с кристаллической решеткой ГПУ.

Таблица 8.3 – Структурное состояние пленок при различных соотношениях Ni и Pd в распыляемой мишени

Структурное состояние	Пленка после конденсации	Пленка после отжига	Массивное состояние [393]
Состав мишени			
$C_M = 0$ (Ni)	ГПУ $a = 0,265$ нм $c = 0,432$ нм $\gamma = 1,63$	ГЦК $a_0 = 0,352$ нм	ГЦК $a_0 = 0,3524$ нм
$C_M = 0,25$ (0,75Ni – 0,25Pd)	ГПУ $a = 0,266$ нм $c = 0,433$ нм $\gamma = 1,63$	ГЦК $a_0 = 0,365$ нм	ГЦК $a_0 = 0,3639$ нм
$C_M = 0,50$ (0,50Ni – 0,50Pd)	ГПУ (структура) $a = 0,273$ нм $c = 0,451$ нм $\gamma = 1,65$	ГЦК (структура) $a_0 = 0,374$ нм	ГЦК $a_0 = 0,3739$ нм
$C_M = 0,75$ (0,25Ni – 0,75Pd)	ГПУ+ГЦК $a = 0,276$ нм $c = 0,452$ нм $\gamma = 1,64$ $a_0 = 0,380$ нм	ГЦК $a_0 = 0,385$ нм	ГЦК $a_0 = 0,3822$ нм
$C_M = 1,0$ (Pd)	ГЦК $a_0 = 0,398$ нм	ГЦК $a_0 = 0,392$ нм	ГЦК $a_0 = 0,3890$ нм

Однако при распылении мишени 0,25Ni – 0,75Pd ( $C_M = 0,75$ ) формируются пленки, где присутствуют ГПУ и ГЦК фазы. Для гексагональной фазы  $a = 0,276 \pm 0,001$  нм,  $c = 0,452 \pm 0,001$  нм и  $\gamma = 1,64 \pm 0,01$ . Для кубической фазы  $a_0 = 0,380$  нм.

Как следует из таблицы, параметр  $\gamma$  близок к идеальному значению (1.633) для гексагональной плотноупакованной структуры. В то же время

параметры ГПУ решетки  $a$  и  $c$  монотонно возрастают с увеличением содержания палладия в пленке (т.е. с ростом  $C_M$  от 0 до 0,75). Для параметра  $a$  графически это представлено на рис. 8.9, а. Прямая, построенная по данным табл. 8.3 с использованием метода наименьших квадратов, является линией регрессии параметра ГПУ ячейки  $a$  на  $C_M$ . Коэффициент корреляции, характеризующий тесноту линейной связи между  $C_M$  и  $a$ , в данном случае близок к 1.

Согласно табл. 8.3, во всех случаях после отжига пленка приобретает структуру ГЦК. В предположении, что  $C_M$  совпадает с молярной концентрацией Pd в пленке, имеет место удовлетворительное согласие экспериментальных данных нашей работы (столбец 3) с литературными данными (столбец 4) для Ni-Pd сплавов в массивном состоянии [393]. На рис. 8.9, б представлена зависимость константы решетки твердого раствора промежуточного состава  $a_0$  от  $C_M$ . Сплошная кривая 1 – результат аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов с помощью полинома третьей степени. Согласно закону Вегарда [394], в простейшем случае  $a_0$  линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 8.9, б приведена пунктирная прямая 2, построенная согласно соотношению:

$$a_0 = a_0(\text{Ni}) \cdot (1 - C_M) + a_0(\text{Pd}) \cdot C_M. \quad (8.9)$$

В соотношении (8.9)  $a_0(\text{Ni})$  и  $a_0(\text{Pd})$  есть константы решеток чистых компонент Ni и Pd соответственно. Сопоставление линий 1 и 2 указывает на положительное отклонение зависимости  $a_0$  от  $C_M$  от закона Вегарда: кривая 1 измеренных значений констант решеток проходит выше линии 2. Положительное отклонение от закона Вегарда характерно для сплавов с вогнутой линией ликвидуса на диаграмме состояния, что имеет место в случае системы Ni – Pd [334]. В то же время линейная зависимость параметра решетки твердого раствора  $a$  (а следовательно, и параметра  $c$ ) от  $C_M$  (прямая на рис. 2, а) предполагает выполнение закона Вегарда в ограниченном интервале концентрации Pd, в котором пленка до отжига имеет ГПУ кристаллическую решетку.

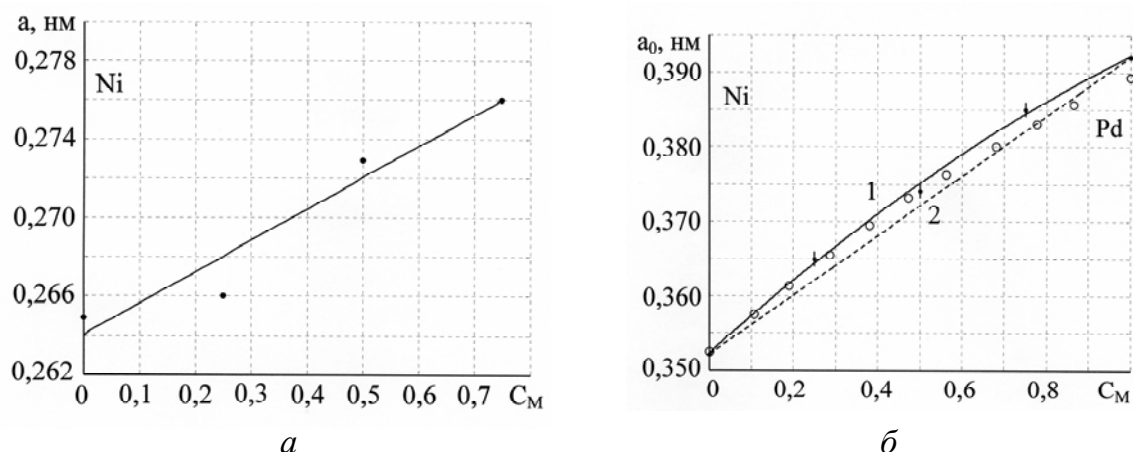


Рис. 8.9. Зависимость констант решетки твердого раствора Ni – Pd от состава распыляемой мишени  $C_M$  [385]:  $a$  – зависимость параметра ГПУ ячейки  $a$  от содержания Pd в распыляемой мишени;  $b$  – зависимость константы ГЦК решетки  $a_0$  твердого раствора Ni – Pd от состава распыляемой мишени (сплошная кривая 1). Пунктирная прямая 2 – построение согласно закону Вегарда; ● – данные работы для тонкопленочного состояния; ○ – данные для системы Ni – Pd в массивном состоянии (согласно [393])

## 8.5. Магнитное состояние пленок Ni-Pd переменного состава

Магнитные характеристики пленок непосредственно после осаждения и после отжига исследовали с помощью высокочувствительного вибрационного магнитометра. Петли гистерезиса пленок измеряли при комнатной температуре на образцах в форме квадрата площадью  $\sim 1 \text{ см}^2$  в полях до 1000 Э, приложенных в плоскости слоя в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Среднюю намагниченность насыщения  $I_s$  определяли путем сравнения сигналов эталонного и исследуемого образцов с заданными площадью и толщиной.

Измерение магнитных характеристик показало, что пленки Ni и сплава Ni – Pd с метастабильной структурой ГПУ при намагничивании в магнитных полях до 1000 Э не проявляют магнитный момент, превышающий порог чувствительности магнитометра. Порог чувствительности магнитометра (при указанных выше геометрических параметрах образцов) соответствует намагниченности менее 1–5 G.



После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, магнитное состояние пленок Ni – Pd (для которых  $C_M = 0 - 0,5$ ) резко изменяется: магнитный момент значительно увеличивается, а при перемагничивании наблюдается гистерезис (рис. 8.10). Анизотропия в плоскости слоя отсутствует. Для Ni (рис. 8.10, *а*) коэрцитивная сила  $H_C \approx 120$  Э, поле насыщения  $H_S \approx 250$  Э.

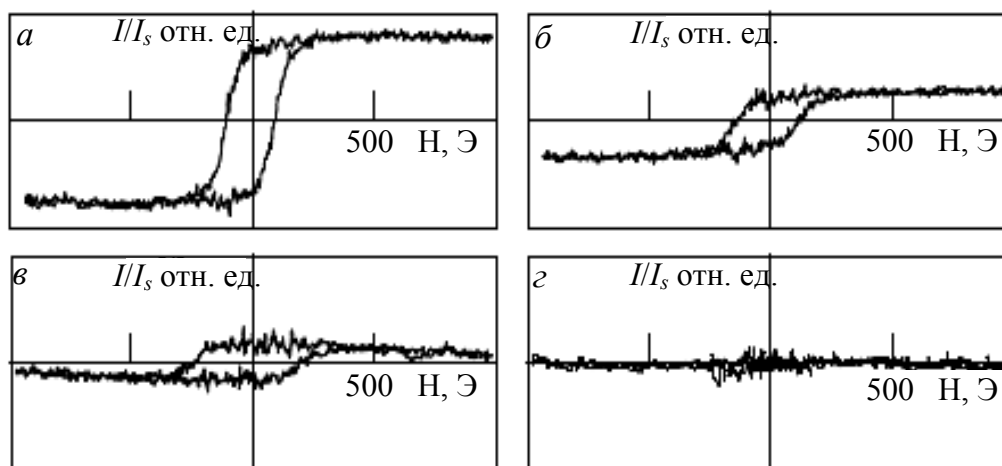


Рис. 8.10. Кривые намагничивания пленок, полученных методом импульсного лазерного осаждения и последующего отжига на подложке: *а* – распыление Ni ( $C_M = 0$ ); *б* – распыление составной мишени 0,75Ni – 0,25Pd ( $C_M = 0,25$ ); *в* – распыление составной мишени 0,5Ni – 0,5Pd ( $C_M = 0,5$ ); *г* – распыление составной мишени 0,25Ni – 0,75Pd ( $C_M = 0,75$ ) [385]

Аналогичные данные для пленок 0,75Ni – 0,25Pd (рис. 8.10, *б*)  $H_C \approx 130$  Э,  $H_S \approx 500$  Э. Для пленок 0,5Ni – 0,5Pd (рис. 8.10, *в*)  $H_C \approx 210$  Э,  $H_S \approx 500$  Э. Подобное изменение магнитного момента пленок Ni в результате отжига, сопровождавшегося изменением структуры от ГПУ к ГЦК, наблюдали в [386, 389, 395]. Пленки с высокой концентрацией Pd, для которых  $C_M = 0,75$  и выше, не обнаруживали магнитного момента ни до, ни после отжига (рис. 8.10, *г*).

Установленное в работе изменение магнитного момента пленок Ni в результате отжига можно объяснить следующим образом. Отжиг инициирует изменение кристаллической структуры от метастабильной ГПУ к равновесной ГЦК. Известна модель описания электронной структуры переходных металлов [396], в рамках которой Ni с ГПУ структурой не может

обладать спонтанной намагниченностью, тогда как Ni со структурой ГЦК является ферромагнитным. В таком случае изменения свойств после отжига обусловлены магнитным фазовым превращением.

С другой стороны, существуют и противоположные точки зрения. В работе [397] показано, что гексагональный Ni является ферромагнетиком и имеет магнитный момент  $0,59 \mu_B$ , который ненамного меньше, чем магнитный момент стабильной ГЦК фазы Ni ( $0,60 \mu_B$ ). Однако в нанодисперсных пленочных системах, когда зерна изолированы друг от друга и объемная концентрация магнитной фазы менее 30 % возможно проявление суперпарамагнетизма и, как следствие, в полях до 1000 Э будет наблюдаться малый магнитный момент. Подобную ситуацию наблюдали в аморфно-кристаллических пленках никеля [386], где зерна ГЦК фазы  $\beta$ -Ni были включены в аморфную неферромагнитную матрицу.

Пленки  $\alpha$ -Ni со структурой ГПУ, осажденные при  $T_S = 440$  К, также характеризуются мелкозернистой поликристаллической структурой ( $\bar{D} = 5.9$  нм) и отсутствием магнитного момента. Однако анализ электронно-микроскопических фотографий, подобных той, что приведена на рис. 8.1, *a*, однозначно свидетельствует о плотном контакте зерен и об отсутствии каких-либо прослоек между ними. После отжига, инициирующего фазовый переход ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, размер зерен в пленке возрастает до  $\bar{D} = 62,7$  нм. С увеличением температуры подложки  $T_S$  значение  $\bar{D}$  увеличивается также.

В пользу магнитного фазового превращения в пленках Ni при отжиге может свидетельствовать структурный фазовый переход ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК, сопровождающийся незначительным изменением  $\bar{D}$ . Последнее, согласно рис. 8.2, *a*, имеет место вблизи границы области конденсации ГПУ и ГЦК фаз. На рис. 8.11, *a* приведено электронно-микроскопическое изображение и картина микродифракции пленки, осажденной при  $T_S = 670$  К лазерным распылением мишени Ni ( $C_M = 0$ ).

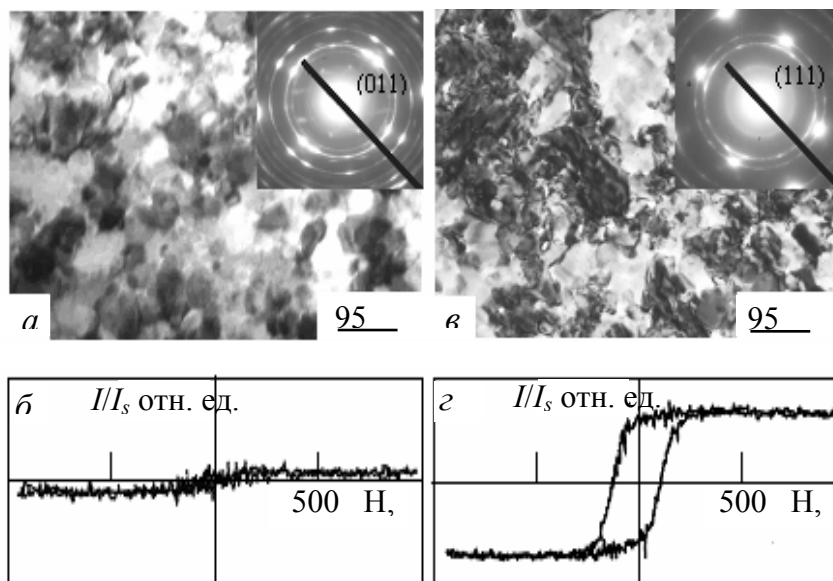


Рис. 8.11. Структура и кривые намагничивания пленки Ni ( $C_M = 0$ ), осажденной при  $T_S = 670$  К в исходном состоянии (а, б) и после отжига (в, г)

В исходном состоянии пленка ферромагнетиком не является (рис. 8.11, б). После отжига, инициирующего фазовое превращение ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК (рис. 8.11, в), магнитное состояние пленки Ni резко изменяется. Она приобретает свойства ферромагнетика (коэрцитивная сила  $H_C \approx 110$  Э, поле насыщения  $H_S \approx 250$  Э). При перемагничивании наблюдается гистерезис (рис. 8.11, г). Однако значительного изменения не только  $\bar{D}$ , но и распределения  $D$  в результате отжига не происходит. Об этом свидетельствуют результаты статистической обработки измерений размеров зерен в пленках Ni до и после отжига.

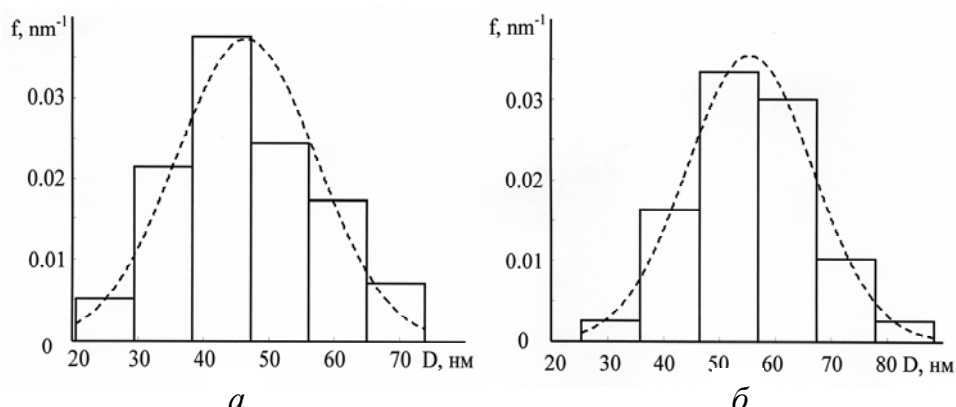


Рис. 8.12. Распределение размеров зерен  $D$  в пленке Ni ( $C_M = 0$ ), осажденной при  $T_S = 670$  К в исходном состоянии (а) и после отжига (б)  $f$  – плотность относительной частоты. Пунктирная кривая соответствует функции плотности вероятности нормального распределения  $D$

На рис. 8.12, *а* и 8.12, *б* приведены гистограммы, отражающие распределение размеров зерен  $D$  в пленке Ni в исходном состоянии и после отжига соответственно. По оси ординат отложена величина  $f$ , соответствующая плотности относительной частоты значений  $D$ . По определению  $f = \frac{n_i}{N\Delta D}$ , где  $n_i$  – это частота значений  $D$ , попавших в  $i$ -й интервал;  $\Delta D$  – ширина интервала;  $N$  – полное число измерений (равное 111). Пунктирная кривая соответствует функции плотности вероятности нормального распределения  $f_n$ :

$$f_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(D - \bar{D})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (8.10)$$

где  $\sigma$  – это стандартное отклонение  $D$ . Сопоставление расположения столбцов диаграммы с ходом кривой  $f_n$  свидетельствует о близости распределения размеров зерен к нормальному закону как до, так и после отжига пленки. В соответствии с рис. 8.11, до отжига с 95 – процентным уровнем надежности средний размер зерен  $\bar{D} = 46,6 \pm 2,0$  нм. Стандартное отклонение  $\sigma = 10,7$  нм, асимметрия распределения  $A_s = 0,24$ . После отжига  $\bar{D} = 55,5 \pm 2,1$  нм;  $\sigma = 11,2$  нм;  $A_s = 0,02$ .

Вышеизложенные аргументы могут служить экспериментальным доказательством того, что изменение магнитных свойств пленок после отжига обусловлено магнитным фазовым превращением.

## Глава 9

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ЛАЗЕРНЫХ КОНДЕНСАТОВ

#### 9.1. Структура и морфология кристаллов, растущих в аморфных пленках $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3$

Закономерности структурообразования и кристаллизации аморфных пленок  $\text{Cr} - \text{O}$ , полученных лазерным распылением хрома в атмосфере кислорода, исследованы в работах [398–400]. Установлено, что концентрация кислорода в аморфных пленках, осажденных на подложках при комнатной температуре, возрастает с увеличением давления кислорода  $P(\text{O}_2)$  в испарительной камере. При этом состав пленки монотонно приближается к стехиометрическому составу  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При фиксированном  $P(\text{O}_2)$  с повышением температуры подложки  $T_{\text{п}}$  эффективность захвата кислорода пленкой уменьшается.

Аморфные пленки, обогащенные хромом, при прогреве кристаллизуются с выделением кристаллов  $\text{Cr}$  и оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Пленки стехиометрического состава кристаллизуются с выделением нанокристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые имеют гексагональную кристаллическую решетку. Аналогичную структуру и морфологию имеют кристаллы  $\text{V}_2\text{O}_3$ , растущие в кристаллизующихся аморфных пленках  $\text{V} - \text{O}$  стехиометрического состава [400].

На начальной стадии превращения в аморфных пленках  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  растут кристаллы трех основных морфологических видов [398, 400]. Это кристаллы округлой формы. Они всегда ориентированы базисной плоскостью (001)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  параллельно поверхности пленки. Ленточные и серповидные кристаллы ориентированы так, что кристаллографические плоскости, параллельные поверхности пленки, могут быть различными (включая и тот вариант, когда плоскость (001)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ориентирована параллельно поверхности пленки). На электронно-микроскопических изображениях кристаллов наблюдается большое количество изгибных экстинкционных контуров, что указывает на сложный изгиб их кристаллической решетки (рис. 9.1), [398, 400].

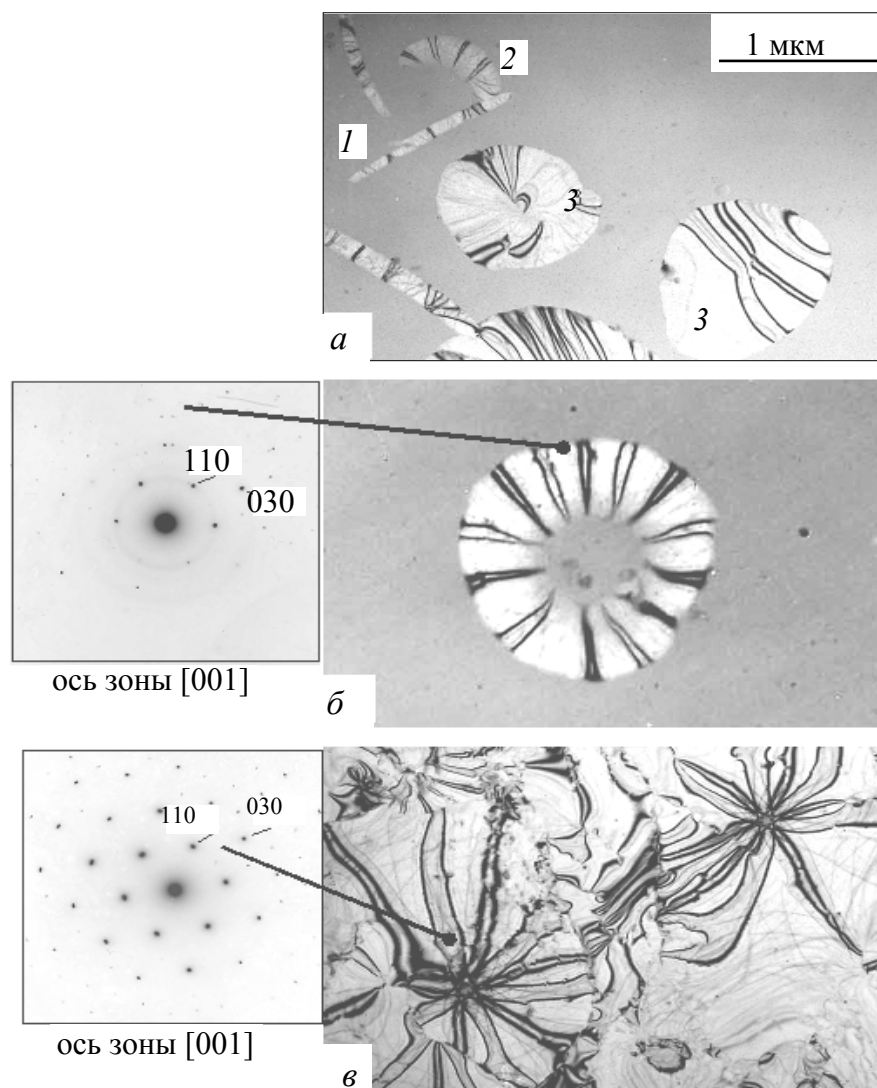


Рис. 9.1. Кристаллизация аморфных пленок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : *a* – Основные морфологические виды кристаллов: 1 – ленточная форма; 2 – серповидная форма; 3 – округлая форма; *б* – кольцообразный кристалл; *в* – заключительная стадия кристаллизации пленки. На всех микрофотографиях кристаллов отчетливо выявлены изгибные экстинкционные контуры (контрастные полосы) [400]

Как правило, в аморфной матрице происходит гомогенное зарождение ленточных кристаллов (кристалл 1 на рис. 9.1, *a*). Серповидные кристаллы образуются в процессе искривления ленточных кристаллов (кристалл 2 на рис. 9.1, *a*). Когда серповидный кристалл ориентирован базисной плоскостью (001) параллельно поверхности пленки, он растет и искривляется по дуге окружности. Тогда концы кристалла могут придти в соприкосновение и срастись. В этом предельном случае образуется коль-

цеобразный кристалл («бублик»), показанный на рис. 9.1, б. Кристаллы округлой формы могут зарождаться как в свободном состоянии (кристалл 3 на рис. 9.1, а), так и в связанном – гетерогенно на боковой поверхности ленточного или серповидного кристалла. На заключительной стадии превращения основная масса кристаллической фазы пленки представлена сросшимися кристаллами, имевшими первоначально округлую форму (рис. 9.1, в). В этом случае граница раздела кристалл – вакуум имеет минимальную энергию и представлена плоскостями (001) с наименьшими индексами Миллера.

Типичный случай сопряжения нанокристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  различных морфологических видов показан на рис. 9.2, а. При прогреве пленки электронным лучом в аморфной матрице гомогенно зарождается и растет ленточный кристалл 1. Расшифровка картины микродифракции (ось зоны  $[\bar{6}61]$ ) показала, что плоскости  $(\bar{6}65)$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ориентированы параллельно поверхности пленки, а длинная ось ленточного кристалла направлена по  $[1\ \bar{1}\ 12]$ . Зарождение и рост кристалла округлой формы 2 происходит гетерогенно на боковой поверхности кристалла 1, которая перпендикулярна поверхности пленки и параллельна (110)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Между кристаллами 1 и 2 выполняется следующее ориентационное соотношение:

$$(\bar{6}65)_1[1\ \bar{1}\ 12]_1 // (001)_2[\bar{2}10]_2. \quad (9.1)$$

Решетка кристалла (2) повернута на угол  $\beta_1 = 75,2^\circ$  ( $\beta_1$  – угол между осями зон  $[\bar{6}61]$  и  $[001]$ ) вокруг оси  $[1\ \bar{1}\ 12]_1$  и на угол  $\beta_2 = 33,8^\circ$  вокруг  $[001]$ .

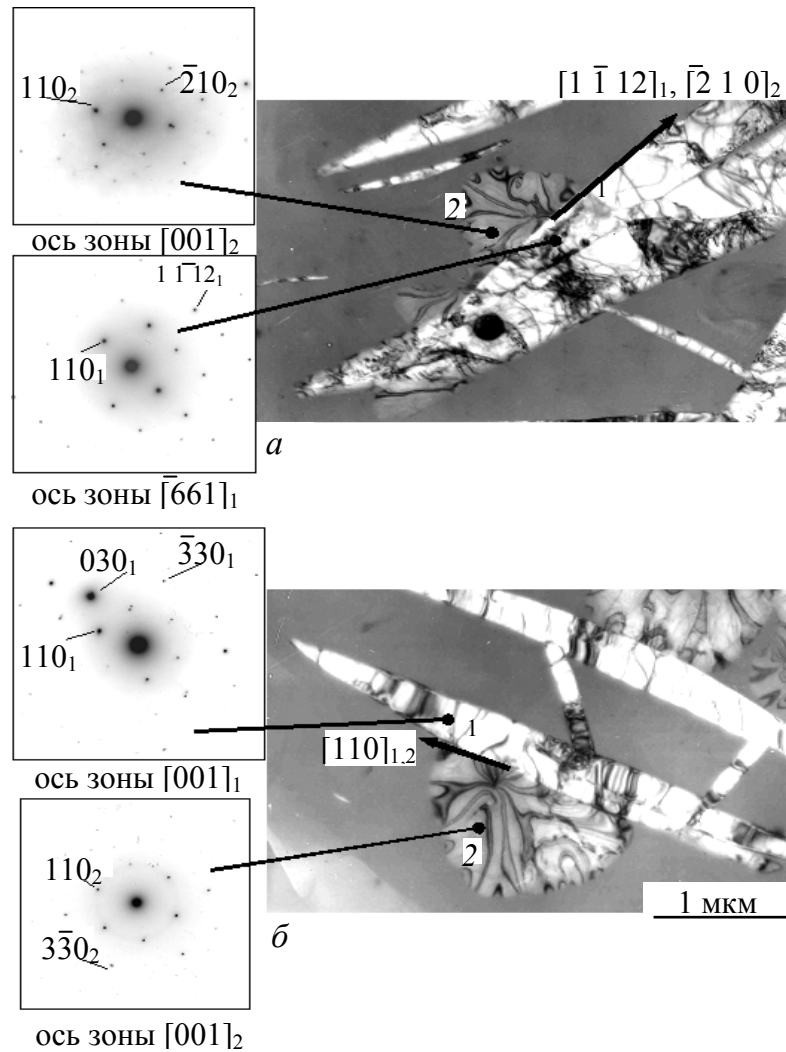


Рис. 9.2. Сопряжение кристаллов  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  двух основных морфологических видов: ленточных 1 и округлых 2, растущих в аморфной пленке при прогреве электронным лучом  $[400]$ ; *a* – Ориентационное соотношение  $(\bar{6}65)_1[1\bar{1}12]_1 // (001)_2[\bar{2}10]_2$ ; *б* – Ориентационное соотношение  $(001)_1[110]_1 // (001)_2[110]_2$

На рис. 9.2, *б* представлен вариант сопряжения ленточного и округлого кристаллов, когда выполняется отличное от (1) ориентационное соотношение:

$$(001)_1[110]_1 // (001)_2[110]_2. \quad (9.2)$$



Таблица 9.1 – Сопряжение кристаллов при кристаллизации аморфных пленок

Крис- талл	Морфологический тип кристалла					Ось	β(°)	Сопря- гающие- ся плос- кости
	Ленточный (1)			Округлый (2)				
	[uvw] <sub>↑</sub>	(hkl) <sub>  </sub>	[uvw] <sub>↔</sub>	[uvw] <sub>↑</sub>	(hkl) <sub>  </sub>			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[001]	(001)	[110]	[001]	(001)	[110] <sub>1,2</sub>	0; 180	( $\bar{1}$ 10) <sub>1</sub> // ( $\bar{1}$ 10) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ $\bar{1}$ 10]	( $\bar{1}$ 10)	[110]	[001]	(001)	[110] <sub>1,2</sub>	90	(001) <sub>1</sub> // ( $\bar{1}$ 10) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[ $\bar{6}$ 61]	( $\bar{6}$ 65)	[5 $\bar{5}$ 12]	[001]	(001)	[5 $\bar{5}$ 12] <sub>1</sub> [001] <sub>2</sub>	75,2 33,8	(110) <sub>1</sub> // (010) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[121]	(015)	[100]	[001]	(001)	[100] <sub>1,2</sub>	32,3	(01 $\bar{2}$ ) <sub>1</sub> // (010) <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[212]	( $\begin{smallmatrix} 1 & 0 \\ & 10 \end{smallmatrix}$ )	[ $\bar{5}$ 43]	[001]	(001)	[010] <sub>1,2</sub>	17,1	(22 $\bar{3}$ ) <sub>1</sub> // ( $\bar{2}$ 10) <sub>2</sub>

Примечание:  $[uvw]_{\uparrow}$  – индексы оси зоны;  $(hkl)_{\parallel}$  – индексы кристаллических плоскостей, параллельных поверхности пленки;  $[uvw]_{\leftrightarrow}$  – индексы направления, параллельного длинной оси ленточного кристалла.

Ориентационные соотношения.

Строка 1 –  $(001)_1[110]_1 // (001)_2[110]_2$ .

Строка 2 –  $(\bar{1}10)_1[110]_1 // (001)_2[110]_2$ .

Строка 3 –  $(\bar{6}65)_1[5\bar{5}12]_1 // (001)_2[100]_2$ .

Строка 4 –  $(015)_1[100]_1 // (001)_2[100]_2$ .

Строка 5 –  $(\bar{1}20)_1[212]_1 // (\bar{1}20)_2[001]_2$ .

Ориентационное соотношение (9.2) соответствует случаю, когда кристаллические решетки обоих кристаллов параллельны друг другу. В табл. 9.1 приведены типичные варианты сопряжения кристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (характерные также и для кристаллов  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) различных морфологических видов.

Исследовано влияния толщины пленки  $t$  на характер ее кристаллизации. Пленки с переменной толщиной осаждали по методу “клина”. Поверхность подложки маскировали прижатой к ней тонкой металлической пластинкой с гладкой заостренной кромкой, что позволяло получать значительный градиент толщины пленки ( $\text{grad } t \sim 3\text{--}4 \text{ \AA/мкм}$ ). В этом случае в

области 1–2 ячеек предметной сетки для электронно-микроскопических исследований толщина пленки монотонно изменялась от нуля до максимального значения  $t_{\max} \approx 22$  нм. Исследовали также кристаллизацию пленок с резким ступенчатым изменением толщины, вызванным локальным затенением ростовой поверхности микрокаплями расплава вещества распыляемой мишени.

На рис. 9.3 показана аморфная пленка с изменяющейся толщиной от  $t_{\max} \approx 22$  нм до 0, осажденная на аморфном углеродном подслое лазерным распылением хрома в атмосфере кислорода в условиях частичного затенения подложки от попадания паро-плазменного потока. При прогреве пленки электронный луч (при фиксированной плотности тока) перемещали в направлении уменьшения  $t$ . При этом фронт кристаллизации продвигался в том же направлении с постоянной скоростью  $\sim 1$  мкм·с<sup>-1</sup>. Обнаружены следующие эффекты.

1. Кристаллизация пленки прекращается, когда ее толщина становится меньше критической толщины  $t^* \approx 2,5 - 3$  нм. Линия  $G_1-G_1$ , соответствует первой остановке фронта кристаллизации. Кристаллическая фаза  $Cr_2O_3$ , ориентированной так, что ось зоны  $[001]$  перпендикулярна плоскости пленки.

2. Увеличение интенсивности прогрева инициирует незначительное продвижение фронта кристаллизации в направлении уменьшения  $t$  до линии  $G_2-G_2$ , соответствующей второй остановке фронта кристаллизации. Состав и ориентация кристаллической фазы между линиями  $G_1-G_1$  и  $G_2-G_2$  изменяются незначительно.

3. Остаток аморфной пленки (выше линии  $G_2-G_2$ ) кристаллизуется при дальнейшем увеличении интенсивности электронного пучка. Образуются мелкодисперсные кристаллы  $Cr_2O_3$  и Cr. При спекании микрокристаллов хрома образуются агломераты (отмечено как AG на рис. 9.3), размеры которых в плоскости пленки достигают  $\sim 0,5$  мкм. Для наглядности на картине микродифракции от участка AG сеткой линий объединены отражения от плоскостей, принадлежащих зоне  $[110]$  Cr.

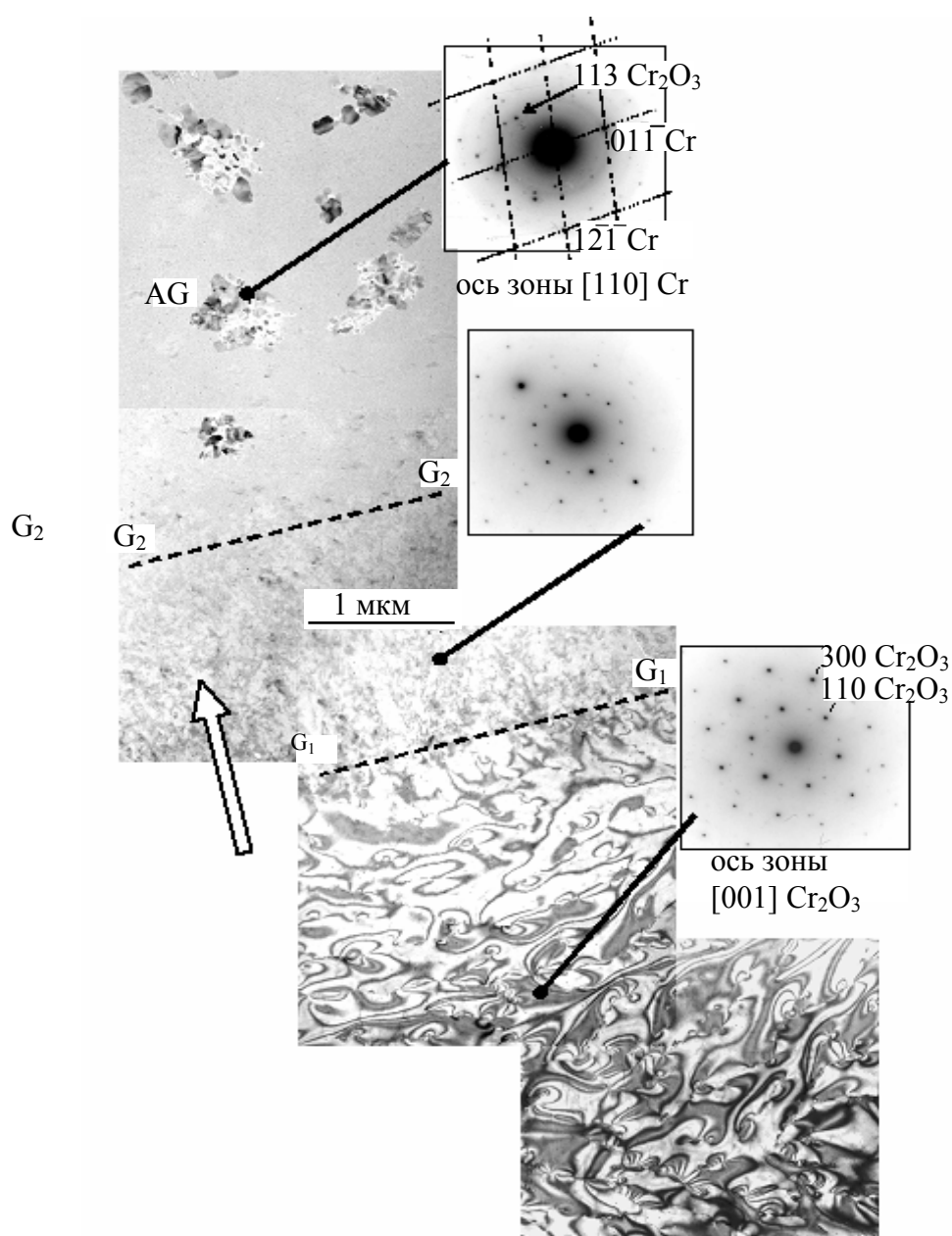


Рис. 9.3. Картина последовательных стадий кристаллизации аморфного слоя Cr–O с градиентом толщины. Стрелкой отмечено направление, в котором уменьшается толщина пленки, перемещается электронный луч и движется фронт кристаллизации [400]

В [224] отмечено, что области существования аморфных фаз ограничены по толщине пленки  $t$  и по температуре  $T$  и заметно расширяются по этим параметрам при введении примесей (так называемый примесный эффект). Проявление размерного эффекта заключается в стабилизации аморфной фазы с уменьшением толщины пленки. Ранее в [2] на примере

аморфных пленок Sb было установлено, что с уменьшением толщины увеличивается характерное кинетическое время ее кристаллизации.

Характер кристаллизации пленки с локальными участками, на которых толщина пленки изменяется ступенчатым образом, подтверждает это положение. Участок такой пленки  $V_2O_3$  представлен на рис. 9.4. Толщина пленки при пересечении границы вдоль линии KLMNQ в область светлого контраста 1 резко уменьшается от  $t_2$  до  $t_1$ . На рис. 9.4, а показано, что при прогреве пленки электронным лучом с фиксированной плотностью тока  $j$  область 1 (малая толщина пленки  $t_1$ ) остается аморфной в окружении кристаллической фазы 2 (где толщина  $t_2 > t_1$ ). Кристаллизация в этой области (участок 3 на рис. 9.4, б) протекает лишь при увеличении  $j$ . При этом состав ( $V_2O_3$ ) и ориентация (ось зоны [001]) пленки остаются неизменными. Следовательно, можно говорить о проявлении размерного эффекта стабилизации аморфного состояния.

Согласно [224], возможной причиной повышения температуры перехода из аморфного в кристаллическое состояние с уменьшением  $t$  (при положительном значении теплоты перехода) может быть возрастание поверхностной энергии при кристаллизации пленки. Кроме того, кристаллизация связана с преодолением активационного барьера, разделяющего аморфное и кристаллическое состояния, высота которого увеличивается с уменьшением  $t$ .

Наличие примесей также стабилизирует аморфное состояние. Распространенной является точка зрения, согласно которой примесные атомы побуждают к формированию различных типов межатомных связей, что приводит к разрушению координации, одинаковой по всему объему [224]. Возникновение неупорядоченной структуры со смешанными связями оказывается термодинамически более выгодным, чем образование плотной упаковки с равными и одинаковыми связями. Приведенные в нашей работе экспериментальные данные, где с изменением толщины происходит и изменение состава пленки (рис. 9.4), могут быть охарактеризованы как проявление размерно-примесного эффекта стабилизации аморфного состояния.

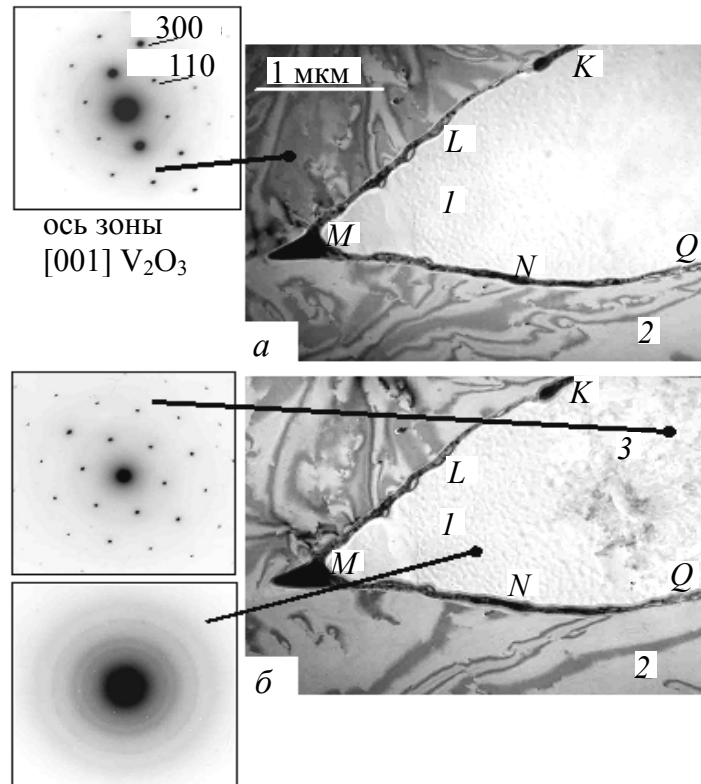


Рис. 9.4. Проявление размерного эффекта при кристаллизации аморфной пленки  $V_2O_3$  под воздействием электронного луча: *a* – аморфная фаза *I* (где толщина пленки  $t_1$ ) в окружении кристаллической фазы *2* (где толщина пленки  $t_2 > t_1$ ); *б* – частичная кристаллизация аморфной фазы (участок *3*) при увеличении интенсивности электронного луча [400]

## 9.2. Кристаллизация пленок $HfO_2$

Диоксид гафния относится к числу оксидов высшей огнеупорности. Температура плавления  $HfO_2$  составляет  $3170 \pm 20$  К. Он отличается высокой стойкостью к воздействию кислот и щелочей [401]. Устойчивой модификацией диоксида гафния ( $HfO_2$ ) вплоть до 1923 К является моноклинная модификация. Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data – JCPDC:  $a = 0,51157$  нм,  $b = 0,51819$  нм,  $c = 0,52851$  нм,  $\beta = 99,259^\circ$  (файл 43-1017). Выше 1923 К эта модификация переходит в тетрагональную с параметрами  $a = 0,514$  нм,  $c = 0,525$  нм (файл 08-0342 таблиц JCPDC). Существует и орторомбическая модификация  $HfO_2$ , для которой  $a = 0,5008$  нм,  $b = 0,5062$  нм,  $c = 0,5223$  нм (файл 21-0904 таблиц JCPDC).

Интерес к диоксиду гафния в тонкопленочном состоянии обусловлен его высокой диэлектрической проницаемостью (16–45), термодинамической устойчивостью, и значением ширины запрещенной зоны. Эти качества предполагают возможность его использования для замены  $\text{SiO}_2$ , применяемого в качестве подзатворного диэлектрика в приборах на основе структур металл – диэлектрик – полупроводник [402]. Для получения пленок часто используют методы гидридной эпитаксии (MOCVD) и молекулярного наслаивания (ALD). Естественно, что пленки, синтезированные разными методами, имеют разную микроструктуру. В частности, тенденция к формированию аморфных пленок  $\text{HfO}_2$ , сильнее выражена при использовании метода ALD [402]. Аморфные слои  $\text{HfO}_2$  методом ALD были получены при температуре роста  $T_G = 500$  К, а кристаллические – в интервале  $T_G = 570 - 1200$  К [403]. Кристаллические пленки содержали моноклинную фазу  $\text{HfO}_2$ , независимо от типа подложки (монокристаллический Si или аморфный  $\text{SiO}_2$ ). В этом случае, согласно данным дифракции рентгеновских лучей, параметры моноклинной фазы следующие:  $a = 0,5117$  нм,  $b = 0,5157$  нм,  $c = 0,5285$  нм и  $\beta = 99,26^\circ$ .

Влияние подложки на структуру пленок  $\text{HfO}_2$ , полученных методом ALD, отмечено в [404]. Так, на подложках  $\text{SiO}_2$ , полученных термическим окислением кремния, формировались поликристаллические пленки, содержащие моноклинную, тетрагональную и ромбические фазы. На подложках  $\text{SiO}_2$ , полученных химическим окислением кремния, формировались аморфные пленки.

Высокотемпературную кубическую фазу  $\text{HfO}_2$  с параметром кристаллической решетки  $a_0 = 0,513$  нм наблюдали в приповерхностных слоях образцов, выращенных методом ALD при температуре подложки  $T_S = 1153-1213$  К [405]. При этом основная масса вещества диоксида гафния имела моноклинную решетку. Исследовать поверхностные слои пленки позволяла методика дифракции быстрых электронов на отражение. Показано, что малый размер кристаллов (6–9 нм) и недостаток кислорода в поверхностном слое пленки являются факторами, предотвращающими трансформацию кубической фазы  $\text{HfO}_2$  в моноклинную фазу.

При импульсном лазерном осаждении (ИЛО) вещества образование и рост на подложке кластеров происходит в неравновесных условиях, предо-

пределяющих в дальнейшем возможность формирования метастабильных структурных состояний. Лазерным распылением мишени диоксида циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), являющегося структурным аналогом  $\text{HfO}_2$ , на подложках (100) Si были получены пленки высокотемпературной кубической фазы  $\text{ZrO}_2$  [406]. В [407] установлено, что метод импульсного лазерного распыления мишени Hf в атмосфере кислорода с последующей конденсацией продуктов лазерной эрозии на подложке применим для получения пленок диоксида гафния как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии.

В данном разделе приведены результаты исследований структуры и фазовых превращений при отжиге пленок, осажденных методом лазерной абляции Hf в атмосфере кислорода. Пароплазменный поток осаждали как на ориентирующие подложки, которыми служили монокристаллы KCl в ориентации (001), так и на нейтральные подложки KCl, покрытые тонким слоем аморфного углерода. Распыление мишени Hf проводили в атмосфере кислорода при давлении  $P(\text{O}_2) \sim 0,13$  Па в проточном режиме.

Установлено, что в зависимости от температуры подложки  $T_s$  осаждение паро-плазменного потока Hf в атмосфере кислорода приводит к формированию следующих структурно-фазовых состояний [408]. В интервале  $T_s = 290 - 360$  К формируются аморфные пленки. Повышение температуры конденсации инициирует формирование в пленке кристаллической фазы  $\text{HfO}_2$ . На электронно-микроскопическом уровне в аморфной матрице зародыши кристаллической фазы  $\text{HfO}_2$  размером  $D \approx 10$  нм были выявлены при  $T_s = 370$  К. Размер выделений и объемная доля кристаллической фазы монотонно возрастают с ростом  $T_s$ . На рис. 9.5, а и 9.5, б соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение двухфазной пленки, осажденной при  $T_s = 410$  К. Средний размер кристаллических выделений в аморфной матрице  $\langle D \rangle \approx 60$  нм.

Согласно результатам расшифровки электронограммы, кристаллическая фаза в пленке представлена тетрагональной и моноклинной модификациями  $\text{HfO}_2$ . Тип и расположение рефлексов свидетельствует о том, что кристаллы моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$  не имеют преимущественной ориентировки относительно подложки (001) KCl. В то же время кристаллы тетрагональной модификации  $\text{HfO}_2$  растут в параллельной относительно подложки ориентации с соблюдением соотношения:

$$[100](001) \text{HfO}_2 // [100](001) \text{KCl}. \quad (9.3)$$

Ось зоны кристаллов соответствует направлению  $[001]$   $\text{HfO}_2$ .

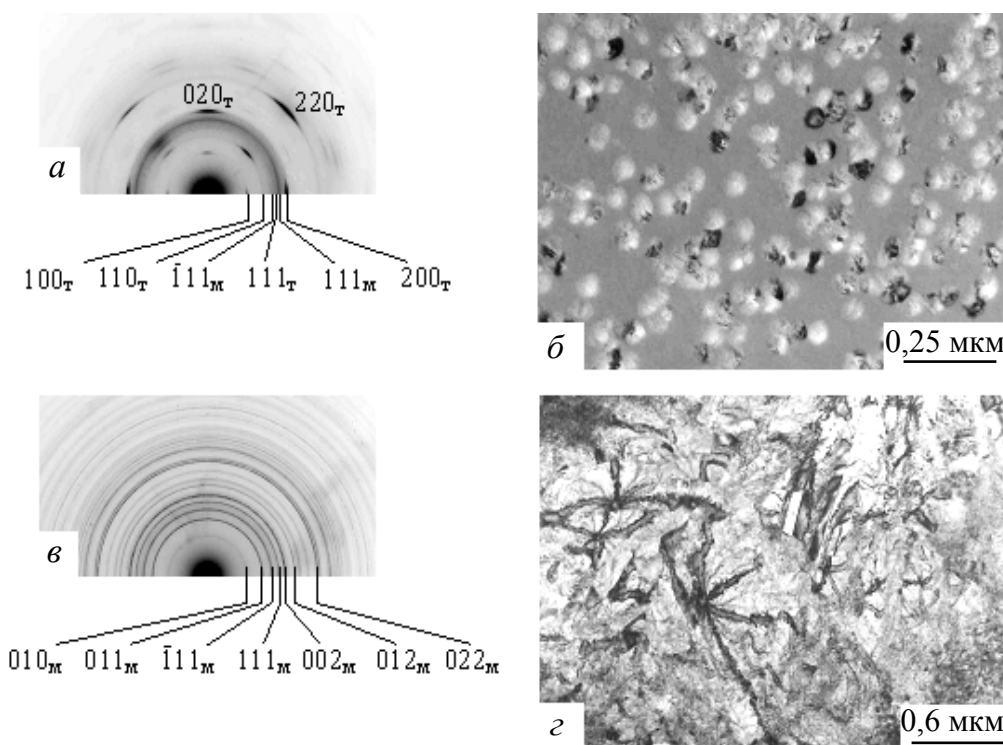


Рис. 9.5 Структура пленок, полученных импульсным лазерным распылением мишени Hf в атмосфере кислорода: *а, б* – электронограмма и электронномикроскопическое изображение пленки  $\text{HfO}_2$ , осажденной при  $T_s = 410$  К; *в, г* – электронограмма и электронномикроскопическое изображение пленки  $\text{HfO}_2$ , осажденной при  $T_s = 290$  К после отжига на воздухе при 770 К длительностью 20 мин. Контраст на электронограммах инвертирован [408]

Отсутствие преимущественной ориентации у кристаллов моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$  и ее наличие у кристаллов тетрагональной модификации  $\text{HfO}_2$  свидетельствует о различном характере распределения этих фаз по толщине пленки. Большая часть кристаллов тетрагональной модификации  $\text{HfO}_2$  формируется вблизи подложки (001) KCl и испытывает ее ориентирующее воздействие. Кристаллы моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$  образуются на более поздних стадиях формирования, пленки вблизи ее свободной поверхности. Они не испытывают ориентирующего влияния подложки, поскольку экранированы от нее аморфным слоем  $\text{HfO}_2$ .

Влияние ориентирующей подложки (001) KCl проявляется также и в инициации самого процесса формирования кристаллической фазы в плен-



ке. Пассивация поверхности (001) KCl слоем аморфного углерода препятствует образованию кристаллической фазы в пленке. На поверхности аморфного углерода при той же температуре  $T_s = 410$  К формируется аморфная пленка  $\text{HfO}_2$ . При  $T_s \geq 640$  К формируется кристаллическая пленка  $\text{HfO}_2$ . При этом тетрагональная фаза  $\text{HfO}_2$  сохраняет ориентационное соотношение (9.3).

Условия отжига аморфных лазерных конденсатов определяют структуру и фазовый состав пленок  $\text{HfO}_2$ . На рис. 9.5, в и 9.5, г соответственно представлены электронограмма и электронно-микроскопическое изображение пленки  $\text{HfO}_2$ , осажденной при  $T_s = 290$  К после отжига на воздухе (в муфельной печи) при 770 К длительностью 20 мин. После отжига кристаллическая фаза в пленке представлена исключительно моноклинной модификацией  $\text{HfO}_2$ . Тип и расположение рефлексов на электронограмме рис. 9.5, в свидетельствует о том, что кристаллы моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$  образуют поликристаллическую пленку без преимущественной ориентации. Аналогичный результат имел место при термическом отжиге аморфной пленки в вакууме в колонне электронного микроскопа.

Иная картина имела место при радиационном воздействии электронного пучка на локальный участок аморфной пленки. В этом случае кристаллизация аморфного слоя сопровождалась образованием не только моноклинной, но и ромбической модификации  $\text{HfO}_2$ . Выявлено два варианта кристаллизации. В обоих случаях на заключительном этапе превращения доминирующей составляющей являлась моноклинная модификация  $\text{HfO}_2$ .

Одностадийное превращение протекает без изменения типа кристаллической решетки растущего зародыша. В области воздействия электронного пучка формируется кристалл  $\text{HfO}_2$  с моноклинной структурой, из которого по мере роста образуется дендрит. Все ветви дендрита сохраняют моноклинную структуру. На рис. 9.6 представлены картина микродифракции и электронно-микроскопические изображения зародышей, и дендрита с ветвями первого и второго порядков. Согласно картине микродифракции, зародыш имеет моноклинную решетку. Ось зоны кристалла направлена по  $[1\ 0\ \bar{1}] \text{HfO}_2$ .

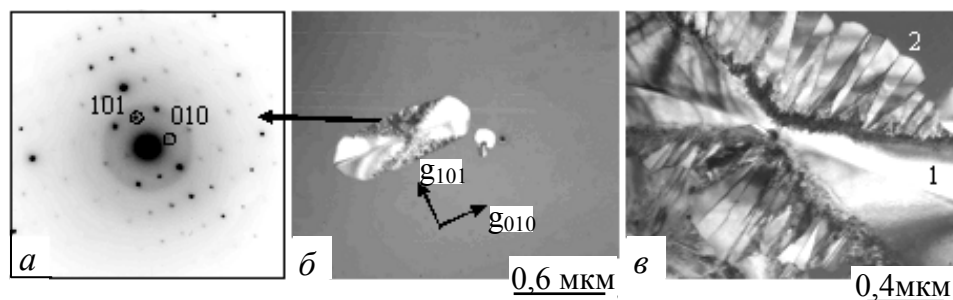


Рис. 9.6. Одностадийная кристаллизация электронным лучом аморфного  $\text{HfO}_2$ , осажденного при  $T_S = 290$  К: *a* – картина микродифракции от кристаллического зародыша  $\text{HfO}_2$  моноклинной модификации; *б*, *в* – электронно-микроскопическое изображение зародыша и дендрита с ветвями первого (1) и второго (2) порядков

Двухстадийное превращение происходит с изменением типа кристаллической решетки растущего зародыша. На рис. 9.7 представлены картина микродифракции и электронно-микроскопическое изображение двух последовательных стадий кристаллизации пленки. Под воздействием электронного луча в пленке зарождаются и растут кристаллы округлой формы ромбической модификации, подобные кристаллу 1 на рис. 9.7, *б*. Картина микродифракции от кристалла 1 показана на рис. 9.7, *а*. Для наглядности слабые отражения ромбической модификации  $\text{HfO}_2$  обведены кружками. Эти рефлексы принадлежат зоне, ось которой направлена по  $[11\bar{3}]$   $\text{HfO}_2$  ромбической модификации. Когда размер кристалла превышает критический (0,1–0,4 мкм), то он расщепляется на блоки (кристалл 1' на рис. 9.7, *в*), из которых формируются ветви дендритов. Кристаллическая решетка дендритных ветвей соответствует моноклинной модификации  $\text{HfO}_2$  (дендриты 2 и 2' на рис. 9.7, *б* и 9.7, *в* соответственно).

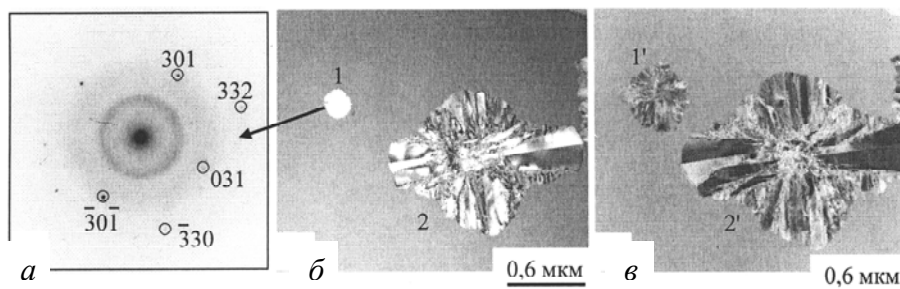


Рис. 9.7 Двухстадийная кристаллизация электронным лучом аморфного  $\text{HfO}_2$ , осажденного при  $T_S = 290$  К: *a* – картина микродифракции от кристаллического зародыша  $\text{HfO}_2$  ромбической модификации; *б*, *в* – электронномикроскопическое изображение двух последовательных стадий кристаллизации пленки

Кристалл  $\text{HfO}_2$  ромбической модификации, достигнув критического размера (0,1–0,4 мкм), претерпевает структурное превращение, носящее, по-видимому, мартенситный характер (рис. 9.8, *a*). Низкотемпературная моноклинная модификация  $\text{HfO}_2$  формируется в виде пластин или игл (рис. 9.8, *б*) в ромбической матрице  $\text{HfO}_2$  в результате сдвигового бездиффузионного фазового превращения.

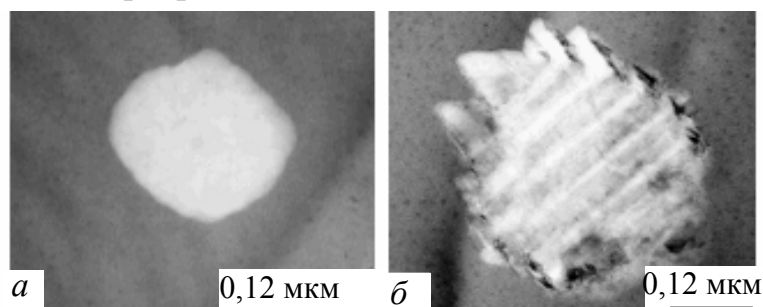


Рис. 9.8. *a* – кристаллический зародыш  $\text{HfO}_2$  ромбической модификации в аморфной матрице; *б* – пластины низкотемпературной моноклинной модификации в ромбической матрице  $\text{HfO}_2$

Наличие фазового размерного эффекта в пленках, полученных методом ИЛО, находится в качественном согласии с данными работы [405], где показано, что малый размер кристаллов является фактором, предотвращающим трансформацию кубической фазы  $\text{HfO}_2$  в моноклинную фазу.

### 9.3. Классификация реакций кристаллизации тонких аморфных пленок

Интерес к материалам в аморфном тонкопленочном состоянии обусловлен их широким применением в различных отраслях техники. В одних случаях эффективная работа электронных устройств, где используются аморфные материалы, предполагает стабильность аморфного состояния вещества (например, фотоэлектронные преобразователи). В других случаях эффективная работа устройства связана с возможностью протекания на локальном участке объекта многократных фазовых превращений типа аморфная фаза-кристалл-аморфная фаза (например, оптические регистрирующие среды). И в первом и во втором случаях требуются знания харак-

тера трансформации аморфного вещества в кристаллическое и систематизации реакций кристаллизации по выделенным признакам.

Пленки, находящиеся в аморфном состоянии, самопроизвольно или под влиянием физических воздействий, могут кристаллизоваться, т.е. переходить из метастабильного некристаллического твердотельного состояния (НТС) в стабильное, кристаллическое состояние. Согласно [211], кристаллизация происходит по одной из следующих реакций, иллюстрация которым приведена на рис. 6.11.

1. Полиморфная кристаллизация. Аморфное вещество переходит в кристаллическое без изменения состава. Полиморфная кристаллизация характерна как для чистых элементов, так и для химических соединений стехиометрического состава.

2. Преимущественная кристаллизация одной из фаз на первой стадии процесса и последующая кристаллизация матрицы на второй стадии.

3. Эвтектическая кристаллизация, при которой практически одновременно выделяются две кристаллические фазы. Реализация типа реакции кристаллизации предопределена видом зависимости свободной энергии различных фаз от концентрации химических элементов.

В [409] формирование НТС в кристаллических соединениях Ge-Sb-Te и As-In-Sb-Te, используемых в качестве оптических регистрирующих сред, осуществлялось посредством закалки жидкой фазы, вызванной локальным проплавлением вещества импульсом лазерного излучения. Было установлено, что скорость превращения области НТС в кристаллическую определяется как скоростью роста кристаллов, так и скоростью образования центров кристаллизации. В зависимости от того, какой процесс преобладает, было сделано разделение процесса на кристаллизацию, управляемую ростом, и кристаллизацию, управляемую зарождением кристаллов, соответственно.

В случае аморфного вещества, находящегося в тонкопленочном состоянии, процесс кристаллизации удобно изучать, используя электронно-микроскопическую методику “in situ” непосредственно в колонне микроскопа. В этом случае инициировать кристаллизацию можно как посредством локального нагрева выбранного участка пленки электронным лучом, так и посредством нагрева всей пленки внутри специализированной при-

ставки. В обоих способах физического воздействия на вещество характерные структурно-морфологические признаки реакций кристаллизации были практически одинаковы. В [410, 411] они сведены к следующим типам.

1. Слойная полиморфная кристаллизация (СПК). В этом случае кристаллическая фаза (первичный монокристалл cf на рис. 9.9, *a*) образуется в тонком приповерхностном слое в месте воздействия на пленку электронного луча (на рисунке отмечено стрелкой « $e^-$ »). По составу кристаллическая фаза соответствует составу аморфной фазы (af). Поверхность раздела аморфная фаза – вакуум, как место зарождения кристаллической фазы, была экспериментально идентифицирована в [412] при исследовании кристаллизации аморфных пленок  $Ge_2Sb_2Te_5$ . Скорость  $v_t$  движения фронта кристаллизации в тангенциальном направлении (параллельно поверхности пленки) значительно превышает скорость  $v_n$  движения фронта кристаллизации по нормали к поверхности пленки. Кристаллический слой как бы «растекается» по поверхности пленки. Движению фронта кристаллизации можно сопоставить перемещение со скоростью  $v_t$  линии, отвечающей контакту аморфной фазы, кристаллической фазы и вакуума (сплошная линия  $g-g'$  на рис. 9.9, *a*).

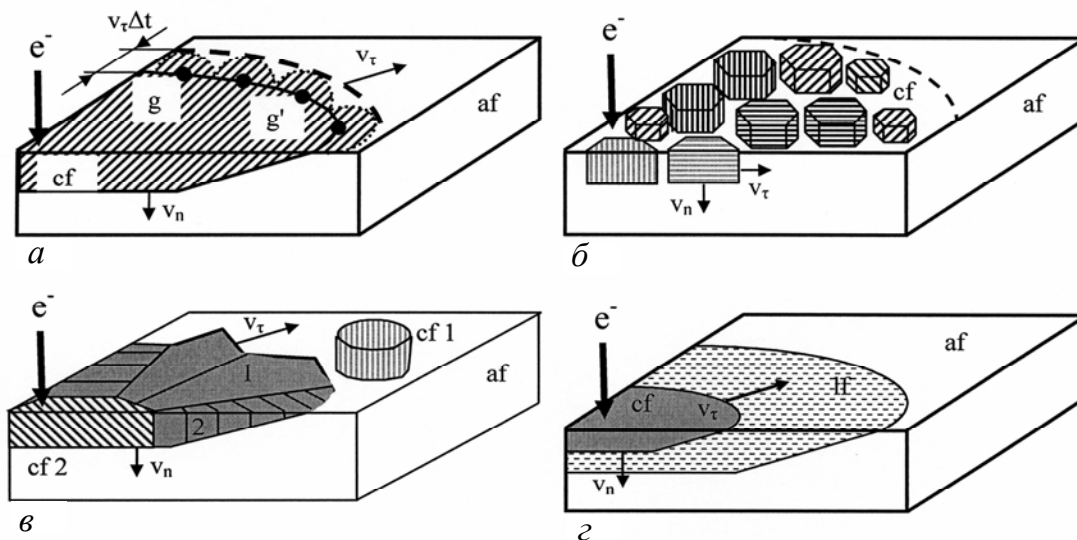


Рис. 9.9. Схема вариантов кристаллизации аморфных пленок: *a* – слойная полиморфная кристаллизация; *b* – островковая полиморфная кристаллизация; *v* – дендритная полиморфная кристаллизация; *z* – жидкофазная кристаллизация.

af – аморфная фаза, cf – кристаллическая фаза, lf – жидкая фаза. Стрелка  $e^-$  указывает на место воздействия электронного луча

По мере роста монокристалла линия  $g-g'$  (линия кристаллизации) перемещается аналогично тому, как в соответствии с принципом Гюйгенса – Френеля [413] перемещается фронт световой волны. Каждая точка линии кристаллизации является источником «плоских» вторичных центров кристаллизации. Эти вторичные центры имеют одинаковую ориентировку, совпадающую с ориентировкой первичного кристалла (т.е. «когерентны» между собой). Срастаясь («интерферируя»), за время  $\Delta t$  они обеспечивают перемещение каждой точки линии кристаллизации на величину  $v_t \Delta t$ . Новое положение линии кристаллизации (пунктирная линия на рис. 9.9, *a*) соответствует огибающей вторичной центров кристаллизации. В свете изложенного образование монокристаллического зародыша и его последующий рост по механизму СПК, можно трактовать как вариант «когерентной кристаллизации» аморфной пленки.

Аналогом механизма СПК для случая роста пленки на подложке из паровой фазы является слоевой рост по Франку и Ван дер Мерве [1]. В соответствии с [414], энергетическим критерием механизма СПК может служить соотношение:

$$\sigma_a \geq \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d. \quad (9.4)$$

В (9.4)  $\sigma_a$  есть свободная энергия поверхности раздела аморфная фаза – вакуум;  $\sigma_c$  – свободная энергия поверхности раздела кристаллическая фаза – вакуум;  $\sigma_{ac}$  – свободная энергия поверхности раздела аморфная – кристаллическая фаза;  $\varepsilon_d$  – энергия деформации растущего кристаллического слоя. Кристаллическая фаза стремится исключить свободную поверхность аморфной пленки, имеющую высокое значение  $\sigma_a$  (условие «смачивания»).

Механизм СПК в значительной степени присущ полупроводникам (Se, Sb,  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  и др.) и оксидам ( $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и др.). Пример СПК в результате локального воздействия электронного луча на аморфную пленку  $Cr_2O_3$ , полученную лазерным распылением Cr в атмосфере кислорода, приведен на рис. 9.10, *a*. Толщина пленки составляет  $\sim 21,7$  нм. В области воздействия электронного луча на поверхности аморфной пленки зарождается и растет со скоростью  $v_t \approx 1,2$  мкм·с<sup>-1</sup> единственный плоский кристалл  $Cr_2O_3$ . Такая же скорость роста и аналогичный механизм СПК имеют место при отжиге аморфной пленки в вакууме при температуре  $T_0 = 930$  К. По мере роста вследствие действия растягивающих напряжений кристалл закономер-

ным образом искривляется, и на его изображении появляются изгибные экстинкционные контуры. В местах пересечения экстинкционных контуров формируются зонно-осевые картины, подобные тем, что приведены на рис. 9.10, *а* (ось зоны ориентирована по  $[001]$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и рис. 9.10, *б*.

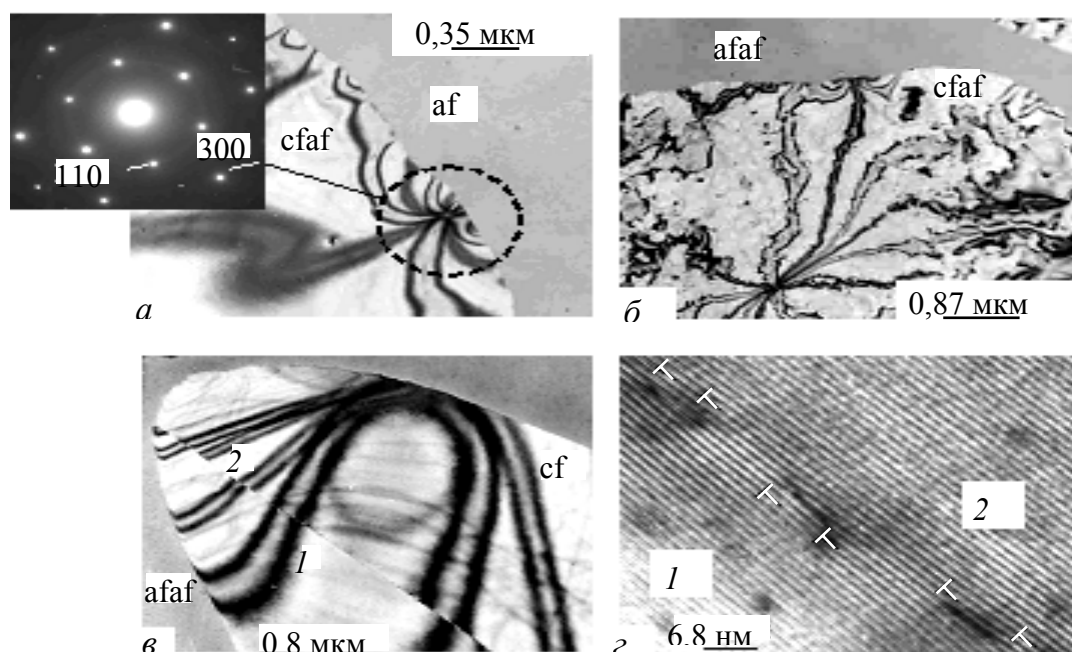


Рис. 9.10. Слойная полиморфная кристаллизация аморфных пленок: *а* – образование кристаллической фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , инициированное локальным воздействием на пленку электронного луча; *б* – то же в результате термического отжига пленки; *в* – изображение границы, разделяющей ленточные блоки 1 и 2 при кристаллизации  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; *г* – дислокационная структура границы при прямом разрешении кристаллических плоскостей  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Как правило, плотность кристаллической фазы выше плотности аморфной фазы. Поэтому в процессе роста монокристалл испытывает действие растягивающих напряжений и разбивается на ленточные блоки. На более поздней стадии роста монокристалл превращается в сферолит [209]. Между собой ленточные блоки разделены малоугловыми дислокационными границами. Дислокации формируются на линии кристаллизации и вводятся в кристалл по мере его роста. Подобная малоугловая дислокационная граница, разделяющая ленточные блоки 1 и 2 в  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , показана на рис. 9.10, *в* и 9.10, *г*. Снимок, приведенный на рис. 9.10, *г*, сделан при прямом разрешении кристаллических плоскостей (020), для которых межплоскостное расстояние  $d = 0,565$  нм.

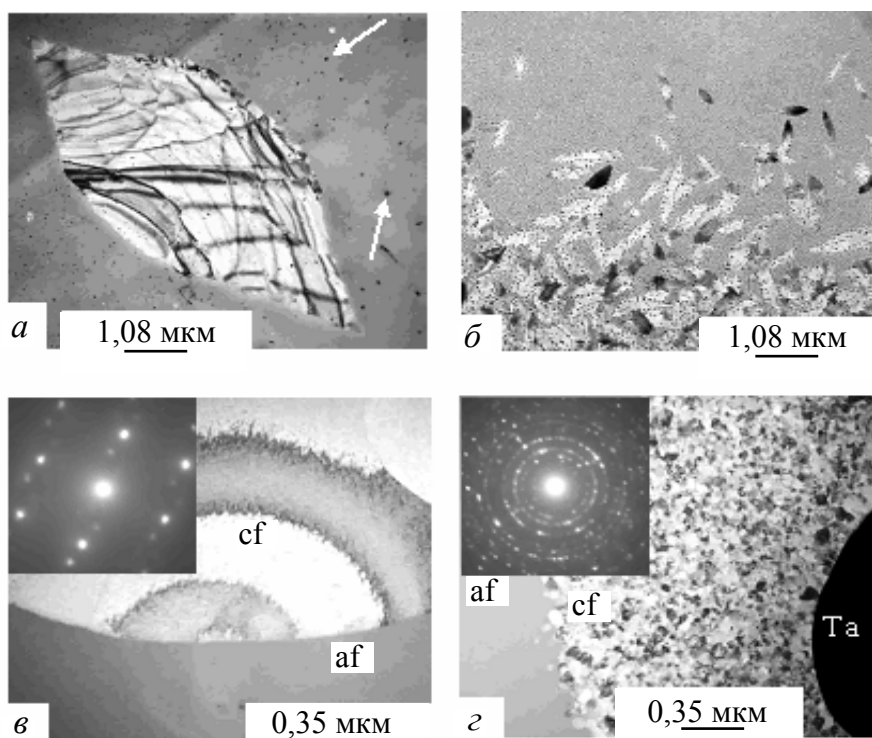


Рис. 9.11. Переход от слоевой к островковой полиморфной кристаллизации в аморфных пленках  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (*a*, *б*) и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (*в*, *г*). Стрелками отмечено первичное выделение микрокристаллов Sb в аморфной матрице  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Понижение свободной энергии поверхности аморфной пленки может происходить, в частности, за счет уменьшения ее шероховатости при кристаллизации по механизму СПК. Отчетливая взаимосвязь изменения рельефа поверхности и явления кристаллизации показана в [415], где наблюдали уменьшение шероховатости поверхности, сопровождающееся кристаллизацией ветвей фрактальных кластеров Sb, осажденных на поверхности графита. Когда энергия деформации, накопленная в ветвях кластера, превышала критическую величину, происходил  $3\text{D} \rightarrow 2\text{D}$  переход: «уплощение», сопровождающееся кристаллизацией «сплюснутых» ветвей.

В том случае, когда состав аморфной пленки отличается от стехиометрического состава, стадии СПК предшествует выделение в аморфной матрице кристаллов избыточного элемента. Первичное выделение микрокристаллов Sb в аморфной матрице (отмечено стрелками) и последующая слоевая полиморфная кристаллизация  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , инициированная воздействием электронного луча в колонне микроскопа, показана на рис. 9.11, *a*. Сле-



дует заметить, что наличие островков Sb в аморфном слое практически не влияет на структуру и морфологию растущих кристаллов  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

2. Островковая полиморфная кристаллизация. При островковой полиморфной кристаллизации (ОПК) кристаллическая фаза образуется в приповерхностном слое (рис. 9.9, б) и по составу, как и в случае СПК, соответствует составу аморфной фазы. Однако вследствие высокой скорости образования разориентированных (не когерентных) центров кристаллизации и того факта, что  $v_r \approx v_n$ , на заключительной стадии процесса формируется мелкодисперсный поликристаллический слой («некогерентная» кристаллизация аморфной пленки). Аналогом механизма ОПК в случае роста пленки на подложке из паровой фазы является островковый рост по Фольмеру и Веберу [1, 414]. Энергетическим критерием механизма ОПК может служить соотношение:

$$\sigma_a < \sigma_c + \sigma_{ac} + \varepsilon_d. \quad (9.5)$$

В силу малости  $\sigma_a$  кристаллическая фаза не стремится исключить свободную поверхность аморфной пленки (условие «несмачивания»).

Механизм ОПК характерен при кристаллизации некоторых аморфных металлов и оксидов (Ni, Re,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.). ОПК под воздействием электронного луча на аморфную пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученную лазерным распылением Al в атмосфере кислорода, показана на рис. 9.12. Мелкодисперсные кристаллы (cf) соответствуют кубической модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В случае равномерного нагрева пленки в вакууме аналогичная структура формируется при  $T_0 = 1220 \text{ K}$ .

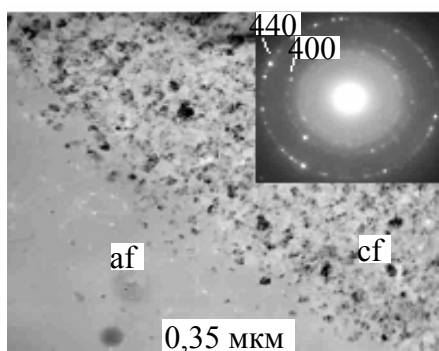


Рис. 9.12. Островковая полиморфная кристаллизация аморфной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  под воздействием электронного луча

Пример ОПК под воздействием электронного луча на аморфную пленку, полученную лазерным распылением Re в вакууме, приведен на рис. 9.13, *а* и 9.13, *б*. В результате кристаллизации аморфного слоя формируется поликристаллическая пленка Re со структурой ГПУ. Кристаллизация сопровождается относительным изменением плотности вещества пленки  $\gamma = 25,9 \pm 7,7 \%$  (с уровнем надежности 95 %).

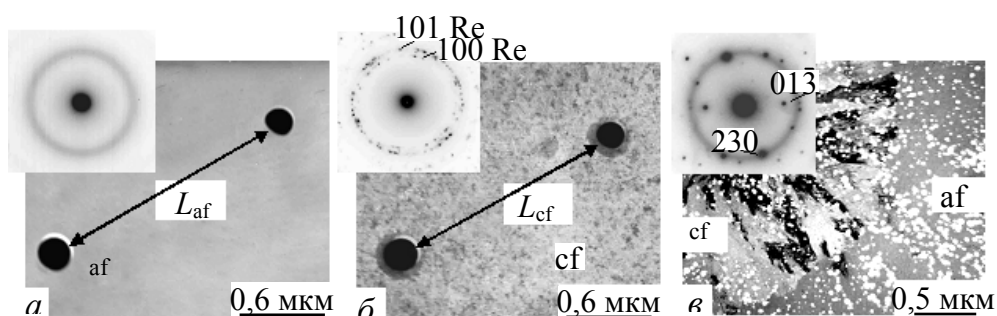


Рис. 9.13. Кристаллизация лазерных конденсатов Re под воздействием электронного луча в вакууме: *а*, *б* – электронно-микроскопические изображения пленки Re до и после кристаллизации, прошедшей по механизму ОПК; *в* – кристаллизация поверхностного оксидного слоя  $\text{ReO}_3$  по механизму СПК

Изменение химического состава аморфной пленки может кардинально изменить характер его кристаллизации. Например, естественное старение на воздухе пленки аморфного Re на подложке KCl в течение 95 суток приводит к насыщению пленки кислородом и к образованию окисного слоя. Окисление не захватывает всю пленку по толщине. Аморфный окисел формируется на той стороне пленки, которая контактирует с воздушной средой. Электронно-микроскопическое изображение оксидного слоя на поверхности пленки аморфного рения приведено на рис. 9.13, *в*. Оксидный слой имеет аморфную структуру и содержит поры диаметром  $D \approx 50$  нм. Кристаллизация оксидного слоя в отличие от кристаллизации аморфного Re, происходит когерентно, по механизму СПК. Анализ электронограммы, приведенной в левом верхнем углу рис. 9.13, *в*, свидетельствует об образовании гексагональной модификации оксида рения –  $\text{ReO}_3$ . Данные о ее структуре приведены в таблицах International Centre for Diffraction Data – JCPDC:  $a = 1,0721$  нм,  $c = 0,9735$  нм (файл 40-1155). Ось

зоны кристаллических плоскостей  $\text{ReO}_3$  на рис. 9.13, *в* ориентирована по направлению  $[\bar{9}62]$ .

Присутствие активного вещества на поверхности аморфного слоя может изменить механизм кристаллизации. Например, при кристаллизации аморфных пленок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  отчетливо проявляется слоевой механизм (рис. 9.11, *а*). Привнесение на поверхность аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  островков Au тормозит перемещение линии кристаллизации. Происходит замена механизма СПК на механизм ОПК, что сопровождается формированием мелкодисперсной поликристаллической структуры  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (рис. 9.11, *б*).

И локальное воздействие электронного луча, и интегральный термический нагрев в вакууме аморфных пленок  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , полученных лазерным испарением Ta в атмосфере кислорода, инициирует их кристаллизацию по механизму СПК (рис. 9.11, *в*). Но в том случае, когда имеет место интенсивное выделение теплоты на локальном участке пленки, резко возрастает скорость образования некогерентных центров кристаллизации. В этом случае реализуется механизм ОПК. На рис. 9.11, *г* приведен пример ОПК аморфной пленки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  вследствие выделения теплоты при остывании жидкой микрокапли Ta, принесенной в пленку от распыляемой лазером мишени (так называемые «брызговой эффект»).

По данным [412], интенсивное воздействие электронного луча на кристаллизуемую пленку  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  приводит к изменению механизма СПК на ОПК.

3. Дендритная полиморфная кристаллизация. В случае дендритной полиморфной кристаллизации (ДПК) в приповерхностном слое аморфной пленки образуются дендритные кристаллы, состав которых соответствует составу аморфной фазы. Характерным морфологическим признаком является наличие ветвей первого и второго порядков. Развитие ДПК может происходить двумя путями. В первом случае в аморфной матрице образуется монокристаллический зародыш (cf 1 на рис. 9.9, *в*) одной из полиморфных модификаций данного вещества. По мере роста в результате действия размерного фактора зародыш расщепляется на блоки с иным типом кристаллической решетки (cf 2 на рис. 9.9, *в*), которые являются центрами роста дендритных ветвей первого порядка. На них впоследствии формируются дендритные ветви второго порядка (рис. 9.7). В дальнейшем домини-

нирующее разрастание дендритных ветвей первого порядка можно рассматривать как проявление слоевой полиморфной кристаллизации.

Во втором случае ДПК протекает без изменения типа кристаллической решетки растущего зародыша. Пример ДПК под воздействием электронного луча на аморфную пленку  $\text{HfO}_2$ , полученную лазерным распылением Hf в атмосфере кислорода, приведен на рис. 9.6. В области воздействия электронного пучка формируется кристалл  $\text{HfO}_2$ , изначально имеющий моноклинную структуру, из которого по мере роста образуется дендрит. Цифрами 1 и 2 на рис. 9.6, в отмечены дендритные ветви первого и второго порядка соответственно. При термическом отжиге пленок в вакууме интенсивная кристаллизация  $\text{HfO}_2$  протекает при  $T_0 = 830$  К.

Особенности формирования дендритной структуры при взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках Co и Co-Pd исследованы в [416].

4. Жидкофазная кристаллизация. В случае жидкофазной кристаллизации (ЖФК) в аморфном слое, находящемся в сильно неравновесном состоянии, образуется жидкость (lf на рис. 9.9, з), которая практически мгновенно кристаллизуется (cf на рис. 9.9, з). Тип ЖФК присущ газонасыщенным конденсатам, полученным лазерной абляцией благородных металлов в газовой среде [243, 417]. На рис. 5.27, б приведен пример ЖФК кислородонасыщенной пленки Au ( $t \approx 90$  нм), инициированной воздействием электронного луча. Снимок выполнен для центральной зоны так называемый «взрывной» кристаллизации аморфной пленки, которая протекает со скоростью  $v_t \approx 20$  мкм·с<sup>-1</sup>. Кислород, который не растворим ни в жидком, ни в кристаллическом золоте, выделяется в образовавшейся жидкости в виде пузырьков. Впоследствии пузырьки оказываются замурованными внутри зерен затвердевшего золота. По данным измерения электрического сопротивления пленки кристаллизация аморфного слоя Au-O происходит при  $T_0 = 362$  К. Структурно-морфологическим признаком ЖФК аморфных газонасыщенных пленок является наличие в кристаллических зернах сферических пузырьков и пор. В случае кристаллизации аморфных газонасыщенных пленок по схеме СПК (например, аморфных пленок Se-O), сферическая форма газосодержащих пузырьков и пор после прохождения фронта кристаллизации не сохраняется [360].

Другим структурно-морфологическим признаком ударной ЖФК аморфных газонасыщенных пленок является радиальное разрастание кристаллов от центра локализации электронного луча и наличие концентрических швов, связанных с периодическим торможением фронта кристаллизации газовыми пузырьками (рис. 5.2, б).

#### 9.4. Слоевая полиморфная кристаллизация и принцип Гюйгенса

Следует отметить некоторую аналогию между распространением фронта (можно сказать «линии») кристаллизации и фронта перемещения световой волны в соответствии с принципом Гюйгенса. Отгибание препятствия линией кристаллизации (рис. 9.14) и последующее формирование монокристаллического слоя за препятствием в той же ориентации, что и до препятствия, свидетельствуют в пользу приведенной аналогии. Монокристалличность слоя обеспечивается одинаковой ориентировкой («когерентностью») вторичных центров кристаллизации. В силу отмеченной аналогии к кристаллизации тонких пленок по механизму СПК применим термин «когерентная» кристаллизация.

В том случае, когда вторичные центры кристаллизации между собой разориентированы («некогерентны»), реализуется островковая полиморфная кристаллизация. Для ОПК применим термин «некогерентная» кристаллизация. В этом случае в результате фазового превращения формируется мелкодисперсная поликристаллическая пленка (рис. 9.12 и 9.13, б).

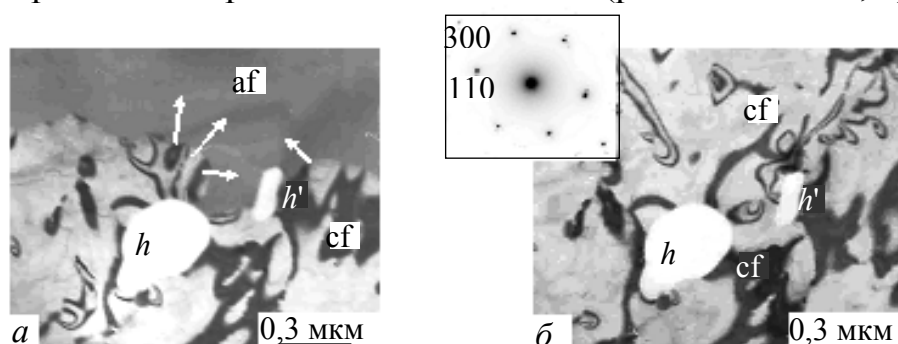


Рис. 9.14. Когерентная кристаллизация аморфной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  под воздействием электронного луча в вакууме: *а* – огибание препятствий (отверстий  $h$  и  $h'$ ) движущейся линией кристаллизации; *б* – формирование монокристаллического слоя за препятствием. Стрелки указывают направление движения участков линии кристаллизации

В табл. 9.2 приведены данные о структуре и характере кристаллизации некоторых аморфных пленок, полученных и закристаллизованных разными методами. Из табл. 9.2. следует, что механизм СПК в значительной степени присущ чистым полупроводникам (Se, Sb, Te и др.), их соединениям ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и др.) и оксидам ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и др.). ОПК характерна для аморфных металлов (Ni, Re, и др.) и их окислов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.).

Таблица 9.2 – Полиморфная кристаллизация тонких аморфных пленок

Тип	Вещество	Решетка	Метод получения	Лит.
СПК	Se <sup>*</sup> , Te <sup>*</sup>	Тригональная (Гексагональная)	Термическое напыление	[418]
	Se <sup>*</sup>	Гексагональная	Лазерное испарение	[365]
	Sb	Гексагональная	Лазерное испарение	[377]
	$\text{Sb}_2\text{S}_3^{**}$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3^{**}$	Орторомбическая	Термическое напыление	[209]
	$\text{V}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,	Гексагональная	Лазерное испарение	[399]
	$\text{HfO}_2$	Моноклинная	Лазерное испарение	[408]
	$\text{ReO}_3$	Гексагональная	Окисление поверхности Re	[411]
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Гексагональная	Окисление $\text{Fe}(\text{CO})_5$	[419]
	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Гексагональная	Окисление поверхности Nb	[420]
ОПК	Ni	ГЦК	Лазерное испарение	[384]
	Re	ГПУ	Лазерное испарение	[411]
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	Лазерное испарение	[410]
ДПК	V-O	–	Лазерное испарение	[411]
	$\text{HfO}_2$	Моноклинная	Лазерное испарение	[408]
	Co	ГПУ, ГЦК	Плазменное испарение	[416]
	Co-Pd	ГПУ, ГЦК	Термическое напыление	[416]

Примечания: \* – цепочечное строение, \*\* – ленточное строение кристалла.

Одной из причин разного характера кристаллизации может служить различие в силах связи между атомами элементов. Вещества, образующие ковалентные связи, в конденсированном состоянии легко образуют аморфные и стеклообразные фазы. Ковалентная связь является направленной и насыщаемой. Насыщаемость выражает то, что каждый атом способен об-

разовывать ковалентную связь лишь с определенным числом своих соседей. Она образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака, соответствующего валентным электронам. Поэтому на фронте кристаллизации происходит ориентация частицы в такое положение, когда образуется наибольшее число связей с соседями с соблюдением требуемых величин валентных углов. Это обеспечивает одинаковую ориентировку (т.е. «когерентность») вторичных центров кристаллизации. Реализуется механизм СПК.

Слоевая полиморфная кристаллизация характерна для веществ с цепочечной и ленточной структурой, где анизотропия химических связей резко выражена. Например, кристаллы селена состоят из спиральных цепей ( $\text{Se}_\infty$ ), параллельных оси  $c$ . Внутри цепей связь между атомами является ковалентной, а между цепями – частично металлической и молекулярной (типа Ван-дер-Ваальса). В структуре тригонального Se винтовые цепи связаны в кристаллическую решетку тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,4368$  нм и  $c = 0,4958$  нм. Валентный угол  $\theta = 103,1^\circ$  [346]. У теллура спиральные цепи образуют тригональную кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки  $a = 0,4445$  нм и  $c = 0,5926$  нм. [346]. А сульфид сурьмы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  имеет орторомбическую решетку с периодами  $a = 1,123$ ;  $b = 1,131$  и  $c = 0,384$  нм. Структура  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  построена из двойных лент атомов сурьмы и серы, вытянутых вдоль оси  $c$ .

В случае аморфных металлов на фронте кристаллизации не возникает какой-либо преимущественной ориентации частиц, поскольку металлическая связь является ненаправленной и ненасыщенной. Вторичные центры кристаллизации оказываются разориентированными друг относительно друга (т.е. «некогерентными»). В этом случае реализуется механизм ОПК.

При дендритной полиморфной кристаллизации в приповерхностном слое аморфной пленки образуются дендритные кристаллы, состав которых соответствует составу аморфной фазы. Характерным структурно-морфологическим признаком ДПК является формирование дендритных ветвей первого и более высоких порядков (рис. 9.6, в и 9.9, в). Формирование дендритов при кристаллизации расплава вызвано нестабильностью округлой формы растущего кристалла при определенном значении переох-

лаждения среды. Поэтому одной из возможных причин дендритного роста может быть наличие переходного жидкого слоя между аморфной и кристаллической фазами. Жидкофазную кристаллизацию аморфных газонасыщенных пленок золота наблюдали в [243, 417]. Однако электронно-микроскопические исследования ДПК, проведенные в данной работе, переходного жидкого слоя не выявили.

Формирование дендритных структур в процессе взрывной кристаллизации аморфных пленок Co и Co-Pd наблюдали в [416]. Сделано заключение, что формирование дендритов – проявление модульной «самоорганизации», при которой кристаллические модули подстраиваются грань к грани с помощью механизма двойникования.



## Список литературы

1. Палатник Л.С. Ориентированная кристаллизация / Л.С. Палатник, И.И. Папилов. – М. : Металлургия, 1964. – 408 с.
2. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс М, В.М. Косевич. – М. : Наука, 1972. – 320 с.
3. Иевлев В.М. Структурные превращения в тонких пленках / В.М. Иевлев, Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. – М. : Металлургия, 1988. – 325 с.
4. Точицкий Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / Э.И. Точицкий. – Минск : Наука и Техника, 1976. – 312 с.
5. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок / Ю.Ф. Комник. – М. : Атомиздат, 1979. – 263 с.
6. Трусов Л.И. Островковые металлические пленки / Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. – М. : Металлургия, 1973. – 321 с.
7. Борзяк П.Г. Электронные процессы в островковых металлических пленках / П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин. – К. : Наукова думка, 1980. – 239 с.
8. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко. – К. : Наукова думка, 1985. – 246 с.
9. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // УФН. – 1998. – № 1. – Т. 168. – С. 55–83.
10. Скороход В.В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования структуры и свойств нанокристаллических материалов / В.В. Скороход // Наноструктурные материалы. – К. : ИПМ НАН Украины. – 1998. – С. 4–13.
11. Быковский Ю.А. Лазерная масс-спектрометрия / Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 129 с.
12. Singh R.K. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: Physics and theoretical model / R.K.Singh, T. Narayan // Phys. Rev. B. – 1991. – № 13-A. – V.41. – P. 8843–8859.
13. Вендик О.Г. Корпускулярно-фотонная технология / О.Г. Вендик, Ю.Н. Горин, В.Ф. Попов. – М. : Высшая школа, 1984. – 240 с.
14. Реди Дж. Промышленные применения лазеров / Дж. Реди. – М. :

Мир, 1981. – 638 с.

15. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под. ред. Дж. М. Поута, Г. Фоти, Д.К. Джекобсона. – М. : Машиностроение, 1987. – 424 с.

16. Реди Дж. Действие мощного лазерного излучения / Дж. Реди. – М. : Мир, 1974. – 468 с.

17. Мак А.А. Введение в физику высокотемпературной лазерной плазмы / А.А. Мак, Н.А.Соловьев. – Ленинград : ЛГУ, 1991. – 151 с.

18. Действие излучения большой мощности на металлы / Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. – М. : Наука, 1970. – 272 с.

19. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов / Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., А.Н. Копора А.Н. – М. : Машиностроение, 1985. – 495 с.

20. Днепровский В.Г. Получение тонкопленочных слоев в вакууме с помощью излучения оптических квантовых генераторов / В.Г. Днепровский, В.Н. Банков // Зарубежная радиоэлектроника. – 1978. – № 9. – С. 133 – 142.

21. Гапонов С.В. Применение лазеров в технологии микроэлектроники / С.В. Гапонов, М.Д. Стриковский, М.А. Калягин // Изв. АН СССР. Сер. Физическая, 1985. – №4. – Т.49. – С. 758–764.

22. Быковский Ю.А. Ориентированная кристаллизация тонких пленок, полученных с помощью лазера / Ю.А. Быковский, А.Г. Дудолодов, В.П. Козленков, П.А. Леонтьев // Письма в ЖЭТФ. – 1974. – № 5. – Т.20. – С. 304–307.

23. Гапонов С.В. Низкотемпературная эпитаксия пленок, конденсированных из лазерной плазмы / С.В. Гапонов, Б.М.Лускин, Б.А. Нестеров, Н.Н. Салащенко // Письма в ЖТФ. – 1977. – № 12. – Т.3. – С. 573–576.

24. Багмут А.Г. Дифракционные эффекты и термическое расширение, обусловленные поверхностной структурой эпитаксиальных пленок золота / А.Г. Багмут, А.Т. Пугачев, А.А. Сокол, В.М. Косевич // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 2. – С. 127–134.

25. Гапонов С.В. Лазерное напыление пленок / С.В. Гапонов // Вестник АН СССР. – 1984. – № 12. – С. 3–10.

26. Сапожников К.А. Применение ОКГ для металлизации ИС во внешнем электрическом поле / К.А. Сапожников, Н.Е.Скляров, Ю.А. Ти-

мофеев // Микроминиатюризация радиоэлектронных устройств. – Рязань, 1979. – С. 70–74.

27. Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Современные проблемы лазерной физики, Т.1. – М. : ВИНТИ, 1990. – С. 197–221.

28. Быковский Ю.А. Исследование импульсного лазерного метода получения пленок / Ю.А. Быковский, Н.И. Довгошей, А.Г. Дудолодов и др. // Структура и физические свойства тонких пленок: III респ. конф. : тезисы докл. – Ужгород, 1977. – С. 117–119.

29. Палатник Л.С. О механизме вакуумной конденсации при высокоскоростных методах испарения / Л.С. Палатник, Ю.А. Быковский, П.А. Панчеха и др. // Докл. АН СССР. – 1980. – № 3. – Т.254. – С. 632–635.

30. Фирцак Ю.Ю. Процессы роста пленок полупроводниковых веществ, осаждаемых из лазерной плазмы / Ю.Ю. Фирцак, О.В. Лукша, П.А. Феннич и др. // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок. Часть II. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 69–84.

31. Быковский Ю.А. Напыление пленок металлов, полупроводников и окислов с помощью частотного CO<sub>2</sub> лазера / Ю.А. Быковский, В.М. Бояков, В.Т. Галочкин // ЖТФ, 1978. – № 5. – Т.48. – С. 991–996.

32. Пилянкевич А.И. Лазерное напыление тонких пленок. / А.И. Пилянкевич, Ю.А. Быковский, М.Б. Лощинин и др. – К., 1980. – 33 с. (Препр. / АН Украины. Ин-т проблем материаловедения; № 3).

33. Гноевой Я.Н. Экспериментальное исследование возникновения экранировки в парах свинца и алюминия / Гноевой Я.Н., Петрухин А.И., Плешанов Ю.Е., Суляев В.А. Письма в ЖЭТФ, 1970. – № 9. – Т.11. – С. 440–443.

34. Немчинов И.В. О времени начала экранировки поверхности, испаряющейся под действием излучения ОКГ / И.В. Немчинов, С.П. Попов // Письма в ЖТФ, 1970. – № 9. – Т.11 – С. 459–462.

35. Голубь А.Г. Испарение металлов импульсом лазерного излучения и образование экранирующего слоя / А.Г. Голубь, И.В. Немчинов, А.И. Петрухин и др. // ЖТФ., 1981. – № 2. – Т.51. – С. 316–323.

36. Басов Н.Г. Нагревание и разлет плазмы, образующийся при воздействии сфокусированного гигантского импульса лазера на твердую ми-

шень / Н.Г. Басов, В.А. Бойко, В.А. Дементьев и др. // ЖЭТФ. – 1966. – Т.51, №4 (10). – С. 989–1000.

37. Бойко В.А. Исследование параметров и динамика лазерной плазмы при острой фокусировке излучения на твердую мишень / В.А. Бойко, О.Н. Крохин, Г.В. Склизков // Труды ФИАН. Лазеры и их применение. – М. : Наука, 1974. – Т.76. – С. 186–228.

38. Ахсахалян А.Д. Процессы в эрозионной плазме при лазерном вакуумном напылении пленок. I. Характеристики эрозионной лазерной плазмы на стадии инерционного разлета / А.Д. Ахсахалян, Ю.А. Битюрин, С.В. Гапонов и др. // ЖТФ. – 1982. – № 8. – Т.52. – С. 1584–1589.

39. Особенности получения пленок сложного соединения с помощью гигантских лазерных импульсов / И.И. Опачко, О.В. Лукша И.П. Запесочный и др. // УФЖ. – 1977. – № 4. – Т.22. – С. 660–664.

40. Напыление пленок SbSJ с помощью гигантских импульсов неодимового лазера с одновременным масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения / Лукша О.В., Опачко И.И., Фирцак Ю.Ю. и др. // Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников.-Ужгород, 1975. – С. 65–68.

41. О формировании энергетического спектра ионов лазерной плазмы / Быковский Ю.А., Васильев Н.М., Дегтяренко Н.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – № 6. – Т.15. – С. 308–311.

42. Ковалев И.Д. Масс-спектрометрическое исследование ускорения ионов при разлете лазерной плазмы бинарных соединений / И.Д. Ковалев, Н.В. Ларин, Г.А. Максимов // Письма в ЖТФ. – 1975. – № 17. – Т.1. – С. 798–801.

43. Gregg D.W. Kinetic energies of ions product by llaser giant puses / D.V. Gregg , S.J. Thomas // J.of Appl. Phys. – 1966. – № 12. – V. 37. – P. 4313–4316.

44. Масс-спектрометрическое исследование лазерной плазмы / Быковский Ю.А., Дегтяренко Н.Н., Елесин В.Ф. и др. // ЖЭТФ. – 1971. – № 4. – Т. 60. – С. 1306–1319.

45. Кинетические энергии ионов лазерной плазмы / Быковский Ю.А., Дегтярев В.Г., Дегтяренко Н.Н. и др. // ЖТФ. – 1972. – № 3. – Т. 43. – С. 658–661.

46. Угловые распределения ионов лазерной плазмы / Быковский Ю.А., Грюканов М.Ф., Дегтярев В.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – № 4. – Т.14. – С. 238–242.

47. Быковский Ю.А. Пространственная структура разлета лазерной плазмы, состоящей из ионов и ядер / Ю.А. Быковский, Ю.П. Козырев, С.М. Сильнов, Б.Ю. Шарков // Квантовая электроника. – 1974. – № 3. – Т.1. – С. 709–711.

48. Быковский Ю.А., Сильнов С.М., Шарков Б.Ю. Электроны лазерной плазмы // Квантовая электроника. – 1975. – № 5. – Т.2. – С. 989–994.

49. Характеристики эрозионной лазерной плазмы, используемой для вакуумного напыления и эпитаксии / Ахсахалян А.Д., Битюрин Ю.А., Гудков А.А., Лучин В.И. – Горький: 1981. – 40 с. (Препр. / АН СССР. Ин-т прикладной физики; № 21).

50. Процессы в эрозионной плазме при лазерном вакуумном напылении пленок / Ахсахалян А.Д., Битюрин Ю.А., Гапонов С.В. и др. II. Взаимодействие продуктов лазерной эрозии с поверхностью твердого тела // ЖТФ. – 1982. – № 8. – Т.52. – С. 1590–1596.

51. Влияние нейтрального компонента лазерной плазмы на структуру осажденных слоев кобальта / Быковский Ю.А., Литинская Л.И., Сильнов С.М., Сотниченко Е.А. // Физ. и хим. обр. матер. – 1988. – № 4. – С. 44–49.

52. Гапонов С.В. Вакуумное напыление пленок с помощью импульсных лазеров / С.В. Гапонов, Н.Н.Салащенко // Электронная промышленность. – 1976. – №. 1. – С. 11–20.

53. Структура слоев, образованных из низкотемпературной лазерной плазмы / Быковский Ю.А., Дудолодов А.Г., Ковалев Л.К. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 8. – С. 74–77.

54. Точицкий Э.Н. Особенности гетерогенного зародышеобразования тонких пленок при импульсном плазменном осаждении / Э.Н. Точицкий, В.Е. Тхарев, Н.М. Чекан // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом VIII Всес. конф. : тезисы докл. – Т. 1. – М., 1987. – С. 211–212.

55. Точицкий Э.И. Кинетика адсорбции и особенности зародышеобразования при импульсной конденсации тонких пленок / Э.И. Точицкий, Н.М. Чекан // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – № 4. –

С. 112–115.

56. Точицкий Э.И., Чекан Н.М. Гетерогенное образование зародышей при импульсном получении тонких пленок // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. – 1984. – № 1. – С. 46–51.

57. Кинетика зародышеобразования при импульсной периодической конденсации тонких пленок. Образование зародышей на активных центрах подложки в условиях полной конденсации / Точицкий Э.И., Тхарев В.Е., Чекан Н.М., Басалыга Е.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1991. – № 2. – С. 61–72.

58. Kron M. Epitaxy by vacuum arc evaporation / M. Kron, K. – P. Meyer, H. Bethge // J. Crystal. Growth. – 1984. – № 2. – V. 64. – P. 326–332.

59. Влияние ионизированных атомов в конденсируемом потоке на кинетику зарождения пленок / Иевлев В.М., Аммер В.А., Шведов Е.В., Иванов В.И. // ФТТ.- 1976.- № 4. - Т. 18.- С. 1138-1140.

60. Ориентационные эффекты при электронном облучении островковых пленок золота на поверхности монокристалла KCl / Атабаев Б.Г., Дубинина Е.М., Еловигов С.С. и др. // Изв. АН СССР. – 1984. – № 9. – Т. 48. – С. 1650–1653.

61. Лютович А.С. Ионно-активированная кристаллизация пленок / А.С. Лютович. – Ташкент: Фан, 1982. – 148 с.

62. Greene J.E. A review of ion surface interactions during crystal growth from the vapor phase / J.E. Greene, S. A. Barnett // Proc. Int'l Ion Engineering Congress. – Kyoto, 1983. – P. 1049–1060.

63. Reichelt K. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods / K. Reichelt, X. Jiang // Thin solid films. – 1991. – № 1. – V. 191. – P. 91–126.

64. Randhawa H. Review of plasma-assisted deposition processes / H. Randhawa // Thin Solid films. – 1991. – № 2. – V. 196. – P. 329–349.

65. Ionization-assisted evaporative processes. Techniques and film properties / Ph. Martin // IEEE Transactions of plasma science. – 1990. – № 6. – V. 18. – P. 855–868.

66. Абдулаев Г.Б. Взаимодействие лазерного излучения с полупроводниками типа АПБVI / Г.Б. Абдулаев, Э.Ю. Салаев, В.М. Салманов. – Баку : Элм, 1979. – 137 с.

67. О возможности получения сверхтонких, сплошных, монокристаллических пленок с помощью лазера / Бекетова З.П., Гапонов С.В., Каверин Б.С. и др. // Известия ВУЗов СССР. Сер. радиофизика. – 1975. – № 6. – Т. 18. – С. 908–909.
68. Эпитаксиальный рост пленок халькогенидов свинца / Гапонов С.В., Гусев С.А., Салащенко Н.Н., Чурин С.А. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. – 1983. – № 1. – Т.19. – С. 157–159.
69. Опачко И.И. Особенности конденсации пленок компонентами плазмы, созданной наносекундными лазерными импульсами / И.И. Опачко // ЖТФ. – 1981. – № 2. – Т.51. – С. 439–442.
70. Иванец С.С. Формы роста островковых лазерных конденсатов олова / С.С. Иванец, Н.Г. Находкин, А.И. Новосельская // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 4. – С. 102–109.
71. Иванец С.С. Кинетика роста островковых пленок олова, конденсированных из эрозионной лазерной плазмы / С.С. Иванец, Н.Г. Находкин, А.И. Новосельская // изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1986. – № 8. – Т.50. – С. 1586–1589.
72. Иванец С.С. Тепловые эффекты при конденсации пленок из эрозионной лазерной плазмы / С.С. Иванец, Н.Г. Находкин, А.И. Новосельская // УФЖ. – 1988. – № 4. – Т. 33. – С. 567–574.
73. Формирование аморфной фазы в вакуумных конденсатах системы  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbJ}_3$  / Лукша О.В., Фирцак Ю.Ю., Довгошей Н.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1978. – № 7. – Т. 14. – С. 1236–1241.
74. Исследования по получению и обработке аморфных и кристаллических пленок полупроводников с помощью импульсных лазеров / Лукша О.В., Фирцак Ю.Ю., Феннич П.А., Иваницкий В.П. // Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). – Ужгород, 1981. – С. 121–142.
75. Структурная модификация и свойства пленок сложных полупроводниковых веществ / Фирцак Ю.Ю., Лукша О.В., Фенич П.А. и др. // Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников: IV Респ. Конф. : тезисы докл. – Ужгород. – 1981. – С. 16–17.
76. Робертс М. Химия поверхности раздела металл-газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М. : Мир, 1981. – 539 с.

77. Петросян В.И. Эпитаксиальная кристаллизация в вакууме при больших пересыщениях / В.И. Петросян, Э.И. Дагман // Проблемы эпитаксии полупроводниковых пленок. – Новосибирск: Наука, 1972. – С. 136–193.
78. Лазерная эпитаксия и отжиг тонких пленок соединений типа  $A_2B_6$  / Котлярчук Б.К., Мансуров Л.Г., Пляцко Г.В. и др. // УФЖ. – 1982. – № 7. – Т. 27. – С. 1066–1070.
79. Лазерное напыление пленок в активной среде / Гапонов С.В., Клюенков Е.Б., Нестеров Б.А. и др. // Письма в ЖТФ. – 1979. – № 13. – Т. 3. – С. 632–635.
80. Низкотемпературная эпитаксия диэлектриков при лазерном распылении материалов в разреженной химически активной газовой среде / Гапонов С.В., Клюенков Е.Б., Нестеров Б.А. и др. // Письма в ЖТФ. – 1979. – № 8. – Т. 5. – С. 472–475.
81. Исследование режимов образования из лазерной плазмы пленок сегнетоэлектриков и высокотемпературных окислов / Гапонов С.В., Гудков А.А., Клюенков Е.Б., Кропотин В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физическ. – 1980. – № 10. – Т. 44. – С. 2097–2100.
82. Deposition of superconducting Y-Ba-Cu-O films at 400°C without postannealing / Witanachchi S., Kwok H.S., Wang X.W., Shaw D.T. // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 53 (3). – P. 234–236.
83. In situ processing of epitaxial Y-Ba-Cu-O high  $T_c$  superconducting films on (100)  $SrTiO_3$  and (100)  $YS-ZrO_2$  substrates at 500–650 °C / Singh R.K., Narayan J., Singh A.K., Krishnaswamy J. // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54(22). – P. 2271–2273.
84. Influence of oxygen pressure on the characteristics of the KrF laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target / Girault C., Damiani D., Aubreton J., Catherinot A. // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54 (20). – P. 2035–2037.
85. Баграташвили В.Н. Исследование продуктов лазерного испарения  $YBa_2Cu_3O_7$  при напылении ВТСП-пленок / В.Н. Баграташвили, А.Ф. Банишев, Е.А. Казначеева // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1989. – № 9. – Т. 2. – С. 144–148.
86. Cohen M.L. The physics of metal clusters / M.L. Cohen, W.D. Knight



// Phys.Today. – 1990. – № 12. – V. 43. – P. 42–50.

87. Аэрогельные структуры в газе / Лушников А.А., Негин А.Е., Пахомов А.В., Смирнов Б.М. // УФН. – 1991. – № 2. – Т.161. – С. 113–123.

88. Лушников А.А. Фрактальная размерность агрегатов, образующихся при лазерном испарении металлов / А.А. Лушников, А.В. Пахомов, Г.А. Черняева // ДАН СССР. – 1987. – № 1. – Т. 292. – С. 86–88.

89. Образование метастабильных фаз углерода при быстром охлаждении графита / Федосеев Д.В., Варшавская И.Г., Лаврентьев А.В., Дерягин Б.В. // Письма в ЖЭТФ. – 1988. – № 8. – Т. 33. – С. 414–416.

90. Тарасенко С.И. Лазерно-индуцированный способ получения алмазоподобных аморфных пленок и их свойства /С.И. Тарасенко // ФХОМ. – 1990. – № 5. – С. 84–87.

91. Bourdon E.B.D. Growth mechanism of diamond-like films, formed by laser ablation of graphite / E.B.D. Bourdon, R.H. Prince // Appl. Surf. Science. – 1991. – V. 48–49. – P. 50–54.

92. Pulse laser deposition of diamondlike amorphous carbon films / Mal-she A.P., Kanetkar S.M., Ogale S.B., Kshirsagar S.T. // J. Appl. Phys. – 1990. – № 11. – V. 68. – P. 5648-5652.

93. Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films / Lubben D., Barnett S.A., Suzuki K., Gorbatskin S., Geene J.E. // J. Vac. Sci. Technol. – 1985. – № 4. – V. B3. – P. 968–974.

94. Schwarz H. Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films / H. Schwarz H., H.A.Tourtellette // J. Vac. Sci. Technol. – 1969. – № 3. – V. 6. – P. 373–378.

95. Тарасенко С.Н. Тонкие пленки тугоплавких металлов, полученные с помощью импульсного ТЕА  $\text{CO}_2$  –лазера /С.Н. Тарасенко // ФХОМ. – 1989. – № 3. – С. 76–78.

96. Зыман З.З. Влияние загрязнения поверхности подложки на структуру и электропроводность пленок конденсированного титана / З.З. Зыман, В.И. Глушко // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 3. – С. 89–95.

97. Schibe H.I. Film deposition by laser-induced vacuum arc evaporation / H.I. Schibe, P. Siemroth // IEEE Trans. plasma science. – 1990. – № 6. – V.18. – P. 917–922.

98. Косевич В.М. Эпитаксиальный рост теллура на теллуриде свинца / В.М. Косевич, Е.А. Любченко // Электронная микроскопия и электронография в исследовании образования структуры и свойств твердых тел: Всес. Симп: тезисы докл. – Звенигород. – 1983. – С. 42.

99. Сокол А.А. Рост кристаллов в пленочных системах с аморфной составляющей при твердофазных реакциях / А.А. Сокол, В.М. Косевич, А.Р. Маринчев // Рост кристаллов. Т. 17. – М. : Наука, 1988. – С. 103–117.

100. Структура аморфных пленок сплавов на основе Fe, сконденсированных из продуктов лазерной эрозии / Скаков Ю.А., Алейников В.С., Бондаренко Ю.Ф. и др. // ДАН СССР. – 1984. – № 5. – Т. 278. – С. 1120–1122.

101. Многослойные рентгеновские зеркала для диапазона длин волн  $25 \div 44 \text{ \AA}$  / Ахсахалян А.Д., Гапонов С.В., Гусев С.А. и др. // Письма в ЖТФ. – 1986. – № 17. – Т. 12. – С. 1081–1086.

102. Формирование аморфных и кристаллических конденсатов при лазерном распылении одноэлементных мишеней в вакууме / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Сарана В.Д. // Вакуумная наука и техника (ВАКУУМ – 2000): VII научно-техническая конф. – М. : МГИЭМ. – 2000. – С. 231–235.

103. Багмут А.Г. Рост конденсированных пленок, стимулированный лазерной эрозионной плазмой / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – № 3. – С. 74–81.

104. Багмут А.Г. Структурные и фазовые превращения в пленках, осажденных в зоне воздействия лазерной плазмы на подложку / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук // Рост кристаллов. Т.17. – М. : Наука, 1988. – С. 5–17.

105. Биберман Л., Панин Б. Измерение параметров высокочастотного безэлектродного разряда с помощью двух зондов / Л. Биберман, Б. Панин // ЖТФ. – 1951. – № 1. – Т. 21. – С. 12–15.

106. Парфенов О.Д. Технология микросхем / О.Д. Парфенов. М. : Высшая школа, 1986. – 320 с.

107. Комраков Б.А. Измерение параметров оптических покрытий / Б.А. Комраков. – М. : Машиностроение, 1986. – 133 с.

108. Bagmut A.G. Spatial distribution of nuclei and epitaxy on initial

growth stages of laser condensates of gold / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 1997. – № 2. – V.4. – P. 213–219.

109. Смирнов Б.И. Распределение дислокаций в деформированных щелочно-галогидных кристаллах / Б.И.Смирнов, Т.В. Самойлова // ФТТ. – 1971. – № 7. – Т. 13. – С. 2119–2121.

110. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман. – М. : Высшая школа, 1972. – 368 с.

111. Трофимов В.И. О пространственном распределении центров и механизме конденсации золота на ионном кристалле / В.И. Трофимов, Э.Х. Еникеев // ФТТ. – 1973. – № 2. – Т. 15. – С. 355–360.

112. Трофимов В.И. Пространственная корреляция частиц в островковых конденсатах / В.И. Трофимов // ФТТ. – 1974. – № 9. – Т. 16. – С. 2747–2750.

113. Трофимов В.И. О природе двухчастичных корреляций в островковых конденсатах / В.И. Трофимов // ФТТ. – 1975. – № 11. – Т. 17. – С. 3375–3377.

114. Трофимов В.И. Эволюция пространственного распределения зародышей на ранних стадиях вакуумной конденсации / В.И. Трофимов // ФТТ. – 1977. – № 5. – Т. 19. – С. 1395–1398.

115. Ландау Л.Д. Статистическая физика. Часть 1 / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 584 с.

116. Трофимов В.И. Пространственное распределение взаимодействующих зародышей в островковых конденсатах / В.И. Трофимов // ФТТ. – 1975. – № 8. – Т. 17. – С. 2478 – 2480.

117. Багмут А.Г. Рекристаллизация мелкодисперсных и аморфизированных пленок / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук // Текстуры и рекристаллизация в металлах и сплавах: пятая Всес. конф. : тезисы докл. – Уфа: УАИ УГТ. – 1987. – С. 98.

118. Зубков А.И. Точечные дефекты, световая стимуляция и ориентированный рост тонких пленок золота на ЩГК / А.И. Зубков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев // Изв. АН СССР. Сер. физика. – 1980. – № 6. – Т. 44. – С. 1279–1284.

119. Багмут А.Г. Влияние искусственных центров зарождения на рост пленок полупроводниковых соединений / А.Г. Багмут, В.М. Косевич,

А.А. Сокол // Изв. АН СССР. Сер. физика. – 1977. – № 5. – Т. 41. – С. 1082–1085.

120. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М. : Наука, 1964. – 488с.

121. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кирина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1006 с.

122. Эпитаксия при лазерном распылении металлических мишеней // Труды Украинского вакуумного общества. Т.3 / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Сарана В.Д. – Х. : ННЦ ХФТИ. – 1997. – С. 299–308.

123. Кудрявцев Л.Д. Гармонический ряд. Т. 1. / Л.Д. Кудрявцев // Математическая энциклопедия. – 1<sup>е</sup> изд. – М., 1977. – С. 887.

124. Эпитаксиальный рост пленок золота в условиях ионного облучения / Быков Ю.В., Гусева М.Б., Кеведо Х., Абдрашитова Д.Х. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 5. – Т. 41. – С. 995–998.

125. Зубков А.И. Точечные дефекты, световая стимуляция и ориентированный рост тонких пленок золота на ЦГК / А.И. Зубков, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев // ИЗВ АН СССР, сер. физическая. – 1980. – № 6. – Т. 44. – С. 1279–1284.

126. Ботаки А.А. Радиационная физика ионных кристаллов / А.А. Ботаки, А.А. Воробьев, В.Л. Ульянов. – М. : Атомиздат, 1980. – 208 с.

127. Постников В.С. Кинетическая модель ориентированного роста зародышей при вакуумной конденсации / В.С. Постников, Е.В. Шведов, В.М. Иевлев // Физика и химия обр. материалов. – 1979. – № 1. – С. 77–82.

128. Долгушин М.Д. О центрах адсорбции атомов золота на поверхности щелочно-галогидного кристалла / М.Д. Долгушин // Кристаллография. – 1985. – № 4. – Т.30. – С. 781–785.

129. Биллер В.К. Радиационное создание дефектов в кристаллах КГ при облучении мощным потоком электронов наносекундной длительности / В.К. Биллер, В.Ю. Яковлев // ФТТ. – 1980. – № 8. – Т. 22. – С. 2250–2252.

130. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах / Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. – Рига: Зинатне, 1987. – 184 с.

131. Атабаев Б.Г. Изменение морфологии островковых пленок золота при электронном облучении / Б.Г. Атабаев, С.С. Еловинов, А.С. Овся-

ницкий // ФТТ., 1982. – № 9. – Т. 24. – С. 2719–2723.

132. Ориентированный рост и субструктурная неравновесность тонкопленочных лазерных конденсатов золота / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Сарана В.Д. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1999. – № 2. – С. 54–57.

133. Механизм роста и условия возникновения дислокационных дефектов в конденсированных монокристалльных слоях каменной соли. Т. 8 / Палатник Л.С., Косевич В.М., Москалев В.М., Сокол А.А. // Рост кристаллов. – М. : Наука, 1968. – С. 219–224.

134. Багмут А.Г. Особенности формирования структуры пленок при лазерном напылении по данным дифракционной электронной микроскопии / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук, А.Т. Пугачев // 13 Всес. конф. по электронной микроскопии: тезисы докл. – Сумы – Москва, 1987. – С. 225–227.

135. Багмут А.Г. Влияние внутренних границ раздела на переориентацию пленок, полученных лазерным испарением / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук // Воронеж, 1987. – С. 41.

136. Аксенов В.П. Образование периодической структуры при воздействии мощного когерентного излучения на поверхность полупроводников / В.П. Аксенов, Б.Г. Журкин // ДАН. – 1982. – № 6. – Т. 265. – С. 1365–1370.

137. Guosheng Z. Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination / Z. Guosheng, P.M. Fauchet, A.E. Siegman // Phys. Rev. B. – 1982. – № 10. – V. 26. – P. 5366.

138. Интерференционный лазерный отжиг полупроводников / Алфёров Ж.И. и др. // ФТП. – 1983. – № 2. – Т. 17. – С. 235.

139. Laser-induced periodic surface structure / Sipe J.E. et. al. // Phys. Rev. B. – 1983. – № 2. – V. 27. – P. 1141.

140. Laser-induced periodic surface structure / Joung J.F. et.al. // Phys. Rev. B. – 1983. – № 2. – V. 27. – P. 1155.

141. Arnone C. Effect of laser light on the sticking coefficient in ZnS thin film growth / C. Arnone, V. Daneu, S. Riva-Sanseverino // Appl. Phys. Lett. – 1980. – № 11. – V. 37. – P. 1012–1013.

142. Багмут А.Г. Структура и морфология металлических и полупроводниковых пленок, осажденных в зоне взаимодействия лазерного излуче-

ния с подложкой / А.Г. Багмут, А.А. Сокол // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 11. – С. 54–57.

143. Косевич В.М. Исследование дефектной структуры пленок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в электронномикроскопическом режиме разрешения кристаллической решетки / В.М. Косевич, А.А. Сокол, А.Г. Багмут // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 11. – Т.41. – С. 2307–2309.

144. Багмут А.Г. Формирование периодических структур в пленках, полученных лазерным испарением / А.Г. Багмут, Л.Ф. Зозуля, А.Ш. Гянджиев // II Всес. конф. по физике и технологии тонких пленок: тезисы докл. – Часть 1. – Ивано-Франковск : АН УССР. – 1984. – С. 70.

145. Бублик А.И. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках / А.И. Бублик, Б.Я. Пинес // ДАН СССР. – 1952 – № 2. – Т. 87. – С. 215–218.

146. Бублик А.И. Электронографическое исследование тонких пленок серебра / А.И. Бублик // ДАН СССР. – 1954. – № 3. – Т.95. – С. 521–523.

147. Багмут А.Г. Структура (001) пленок золота, полученных лазерным испарением / А.Г. Багмут, А.Т. Пугачев // Тез. докл. Всес. симп. «Электронная микроскопия и электронография в исследовании образования, структуры и свойств твердых тел». – М. : ИК АН СССР. – 1983. – С. 24.

148. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография /Б.К. Ванштейн.- М. : Издательство АН СССР, 1956. – 314 с.

149. Bahadur K. On the Extra Reflections in Electron Diffraction Pattern from Thin Evaporated Films of Some of the Face-centered Cubic Metals / K. Bahadur, P.V. Sastry // Proc. Phys. Soc. – 1961. – V. 78. – Pt. 4, 502. – P. 594–595.

150. Davey I.E. Structure in Textured Gold Films / I.E. Davey, R.H. Deiter // J. Appl. Phys. – 1965. – № 1. – V. 36. – P. 284–289.

151. Гребенник И.П. Электронографическое исследование взаимодействия галлия с монокристалльными пленками серебра / И.П. Гребенник, А.Г. Тонкоряд, С.П. Юрченко // Материалы II Всес. конф. Тонкие пленки. Часть II. – Воронеж : ВПИ. – 1975. – С. 265–269.

152. Krakow W. Computer modeling of high resolution transmission electron microscope images of the (001) Au film surface / W. Krakow // Ultramicro-

scopy. – 1979. – V.4. – P. 55–76.

153. Krakow W. Analysis of top and bottom surface structure in thin (001) Au films by high resolution transmission electron microscopy W. Krakow // Surf. Science, 1981. – №3/ – V.111. – P. 503–518.

154. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. – М. : Мир, 1968. – 574 с.

155. Humphreys C.I. Absorption Parameters in Electron Diffraction Theory / C.I. Humphreys, P.P. Hirsch // Phil. Mag. – 1968. – № 151. – V.18. – P. 115–122.

156. Doyle P.A. Relativistic hartree-fock X-ray and electron scattering factors / P.A. Doyle, P.S. Turner // Acta Cryst. A. – 1968. – V.24, part 3. – P. 390–397.

157. Тепловое расширение тонких монокристалльных пленок золота / Пугачев А.Т., Багмут А.Г., Чуракова Н.П., Волков Ю.А. // Письма ЖЭТФ. – 1983. – № 9. – Т. 38. – С. 444–445.

158. Нестеренко Б.А. Физические свойства атомарночистой поверхности полупроводников / Б.А. Нестеренко, О.В. Снитко. – К. : Наукова думка, 1983. – 264 с.

159. Пугачев А.Т. Электронографический метод исследования теплового расширения тонких пленок / А.Т. Пугачев, Н.П. Чуракова // Заводская лаборатория. – 1980. – № 8. – С. 737–738.

160. Тепловое расширение тонких монокристалльных пленок золота / Пугачев А.Т., Багмут А.Г., Чуракова Н.П., Волков Ю.А. // Свойства малых частиц и островковых металлических пленок: IV Всес. симп. : тезисы докл. – К. : Наукова думка. – 1985. – С. 155–156.

161. Марадулин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов / А. Марадулин. – М. : Мир, 1968. – 432 с.

162. Багмут А.Г. Структура и термическое расширение поверхностного слоя эпитаксиальных пленок золота / А.Г. Багмут, А.Т. Пугачев, В.М. Косевич // Физические методы исследования поверхности и диагностика материалов и элементов вычислительной техники: Всес. конф. : тезисы докл. – Кишинев : Штиинца, 1986. – С. 91.

163. Черепин В.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В.А. Черепин, М.А. Васильев – К. : Наукова думка, 1982. – 400 с.

164. Йелон А. Нестандартный пример эпитаксиального роста / А. Йелон, О. Фегели // Монокристалльные пленки. – М. : Мир, 1966. – С. 357–370.
165. Гегузин Я.Е. Диффузионные процессы на поверхности кристалла / Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. – М. : Энергоатомиздат, 1984. – 124 с.
166. Lanxuer M. Summary Abstract: Evolution of hole shape in {100}, {110} and {111} monocrystalline thin films of gold / M. Lanxuer, C.L. Bauer, R. Scholz // J.Vac. Sci. Technol. – 1987. – № 4. – V.A5 – P. 1748–1749.
167. Bagmut A.G. Dimensional instability of epitaxial gold films deposited using laser sputtering / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 1997. – № 3. – V. 4. – P. 365–369.
168. Современная кристаллография / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. – Т.3. – М. : Наука, 1980. – 408 с.
169. Venables I.A. Rate Equation Approaches to Thin Film Nucleation Kinetics / I.A.Venables // Phil. Mag. – 1973. – № 3. – V. 27. – P. 698–738.
170. Lanxner M. Evolution of holesize and shape in {100}, {110} and {111} monocrystalline thin films of gold / M. Lanxner, C.L. Bauer // Thin Sol. Films. – 1987. – № 2–3. – V.150. – P. 323–335.
171. Lloyd I.R. Voids in thin as-deposited gold films prepared by vapor deposition / I.R. Lloyd, S. Nakahara // J.Vac. Sci. Technol. – 1977. – № 1. – V. 14. – P. 655–659.
172. Scholz R. A crystalline test specimen for checking the performance of high-resolution electron microscopes / R. Scholz, J. Heydenzeich J // Ultramicroscopy. – 1984. – № 4. – V. 13. – P. 407–413.
173. Hayward W.N. Sputterin Yield Measurements with Low-Energy Metal Ion Beams / Hayward W.N., Wolter A.R. / W.N. Hayward, A.R. Wolter // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40. – P. 2911–2916.
174. Сих М.П. Количественная Оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная / М.П. Сих // Анализ поверхности методами оже-рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М. : Мир, 1987. – С. 203–243.
175. Косевич В.М. Центры зарождения конденсированной фазы на ионных кристаллах / В.М. Косевич, Л.С. Палатник, А.А. Сокол // ДАН СССР. – 1968. – № 3. – Т. 180. – С. 586–588.



176. Косевич В.М. Создание искусственных центров зарождения при вакуумной конденсации / В.М. Косевич, А.А. Сокол // Тонкие пленки: П Всес. конф. : Мат. : – Часть II. – Воронеж, 1975. – С. 9–12.

177. Bagmut A.G. Recrystallization in gold thin films deposited by pulse laser sputtering / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 1997. – № 4. – V. 4. – P. 487–494.

178. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М. : Metallurgia, 1975. – 208 с.

179. Хирт Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. – М. : Атомиздат, 1972. – 599 с.

180. Структура межкристаллитных и межфазных границ / Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. – М. : Metallurgia, 1980. – 256 с.

181. Хесснер Ф. Рекристаллизация металлических материалов / Ф. Хесснер. – М. : Metallurgia, 1982. – 352 с.

182. Благородные металлы: справочник / Савицкий Е.М., Андриященко И.А., Ватолин Н.А., Воронова Л.И. / Под ред. Е.М. Савицкого. – М. : Metallurgia, 1984. – 592 с.

183. Kang S.K. In-situ observations of the recrystallization process in single crystal thin films of gold / S.K. Kang, I.M. Bernstein, C.L. Bauer // Scr. Met. – 1976. – №8. – V. 10. – P. 693–696.

184. Селла К. Новые исследования роста и структуры тонких пленок / К. Селла, Ж.Ж. Трийа // Монокристалльные пленки. – М. : Мир. – 1966. – С. 242–261.

185. Quintan M.C. Recrystallization on their substrates of Au (001)/NaCl (001) films into Au (111)/NaCl (001) / M.C. Quintan, I.L. Sacedon // Thin Solid Films. – 1973. – V. 17. – P. 311–318.

186. Границы зерен в конденсированных пленках чистых металлов / Иевлев В.М., Постников В.С., Кущев С.Б., Соловьев К.С. // ФММ. – 1976. – № 2. – С. 300–309.

187. Иевлев В.М. Электронномикроскопическое исследование структуры границ в конденсированных пленках: автореф. дис. д-ра ф.-м. н. : 01.04.07 / Иевлев В.М. – Воронеж, 1976. – 39 с.

188. Ефимов И.Е. Микроэлектроника / И.Е. Ефимов, И.Я. Козырь,

Ю.И. Горбунов. – М. : Высшая школа, 1986. – 464 с.

189. Weaver C. Diffusion in evaporated films of gold-aluminium / C. Weaver, L.C. Brown // *Phil. Mag.* – 1962. – V. 7. – P. 1–16.

190. Francombe M.H. Thin films and bulk structures of phases in the system gold-aluminium / M.H. Francombe, A.I. Noreika, W.I. Takei // *Thin solid Films.* – 1967/68. – V. 1. – P. 353–366.

191. Колесников Д.П. Взаимодействие алюминия с золотом в тонких слоях / Д.П. Колесников, А.Ф. Андрушко, Е.И. Сухинина // *ФММ.* – 1972. – № 3. – Т. 34. – С. 529–534.

192. Kinetics of phase formation in Au-Al thin films / Campisano S.U., Foti G., Rimini E.et. all. // *Phil. Mag.* – 1975. – V. 31. – P. 903–917.

193. Fouracre R.A. Electron microscope observation of chemical diffusion in the Al/Au system / R.A. Fouracre // *Thin solid Films.* – 1986. – № 2. – V. 135. – P. 189–201.

194. Кузнецов В.Г. О структуре соединения  $\text{AlAu}_4$  / В.Г. Кузнецов, В.И. Рабезова // *ДАН СССР.* – 1951. – № 1. – Т. 81. – С. 51–54.

195. Бойко Б.Т. Особенности структурных и фазовых превращений в тонкопленочной системе Au-Al / Б.Т. Бойко, М.В. Лебедева, Г.П. Дзюба // *УФЖ.* – 1973. – № 6. – Т. 18. – С. 980–983.

196. Влияние атомной структуры поверхности (001) пленок золота на фазообразование в системе Al-Au / Багмут А.Г., Николайчук Г.П., Ждан П.А., Каплан Г.И. // 7 Всес. конф. по росту кристаллов: тезисы докл. – Т. 1. – М. : 1988. – С. 133–135.

197. Диффузия в двухфазных пленках золото-серебро, развивающаяся в ходе конденсации / Косевич В.М., Космачев С.М., Карповский М.В. и др. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1987. – № 1. – С. 111–116.

198. William F. Electronic structure evolution of Au, Ag and Cu deposited on Al (001) / F. William F, Jr. Egelhoff // *J.Vac. Sci. and Technol.* – 1982. – №3. – V. 20. – P. 668–670.

199. Hall E.O. The structure of  $\text{Au}_2\text{Mn}$  / E.O. Hall, J. Royan // *Acta Gryst.* – 1959. – V. 12. – Pt. 8. – P. 607–608.

200. Багмут А.Г. Особенности фазообразования в пленочной системе Al-Au при лазерном испарении / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук // *Физика и химия обработки материалов.* – 1989. – № 4. – С. 78–83.

201. Поут Дж. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер. – М. : Мир, 1982. – 576 с.
202. Кулибаба В.Д. Декорирование дефектов NaCl при конденсации ионизированных паров  $Sb_2S_3$  / В.Д. Кулибаба // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1–94. – № 11. – С. 72–74.
203. Багмут А.Г. Исследование кристаллизационных процессов в тонкопленочных системах типа полупроводник – металл и полупроводник – полупроводник / А.Г. Багмут, Л.Ф. Зозуля // VI Всес. конф. по росту кристаллов: тезисы докл. – Том 3. – Ереван : АН Армянской ССР. – 1985. – С. 46–47.
204. Scavnicar S. The crystal strcture of stibnite. A redetermination of atomic positions / S. Scavnicar // Zs. fur Kristallogr. – 1960. – V. 114. – P. 85–97.
205. Bayliss P. Refinement of the crystal structure of stibnite  $Sb_2S_3$  /P. Bayliss, W. Nowacki // Zs. fur Kristallogr. – 1972. – V. 135. – P. 308–315.
206. Болотов И.Е. Кристаллизация тонких пленок сульфида сурьмы / И.Е. Болотов, А.В. Кожин, С.Б. Фишелева // Изв. Вузов. Физика. – 1970. – № 12. – С. 119–120.
207. Бортник Б.И. Электронномикроскопическое исследование структуры и морфологии кристаллов сульфида сурьмы, растущих в аморфных пленках / Б.И. Бортник // X Всес. конф. по электронной микроскопии: тезисы докл. – Т. 1. – Ташкент–Москва: Пик ВИНТИ. – 1976. – С. 235–237.
208. Багмут А.Г. Изучение дефектной структуры пленок  $Sb_2S_3$  электронно-микроскопическим методом разрешения решетки : автореф. дис. канд. ф-м. наук: 01.04.07 / Багмут Александр Григорьевич. – Х., 1979. – 18 с.
209. Сокол А.А. Дефектная структура кристаллов  $Sb_2S_3$  по данным прямого разрешения решетки / А.А. Сокол, В.М. Косевич, А.Г. Багмут // Рост кристаллов. Т. 13. – М. : Наука, 1980. – С. 280–288.
210. Саксеев Д.А. Состав и электрические свойства аморфных слоев  $Sb_2S_3$  / Д.А. Саксеев, Л.Г. Тимофеева // Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер. – 1973. – № 7. – Т. 9. – С. 1121–1123.
211. Гюнтеродт Г. Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация / Г. Гюнтеродт, Г. Бек. – М. : Мир, 1983. – 330 с.

212. Косевич В.М., Зозуля Л.Ф. Структура эпитаксиальных пленок  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  / В.М. Косевич, Л.Ф. Зозуля // Кристаллография. – 1981. – № 3. – Т. 26. – С. 640–641.
213. Nagakura S. Forbidden reflection intensity in electron diffraction and crystal structure image in high resolution electron microscopy / S. Nagakura, Y. Nakamura // Trans. Japan Inst. Metals. – 1983. – № 6. – V. 24. – P. 329–336.
214. Багмут А.Г. Моделирование ориентированной кристаллизации аморфного  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Au}_2\text{Al}$  на поверхности (001)Au / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук // Моделирование роста кристаллов: II Всес. конф. : тезисы докл. – Том I. – Рига : ЛГУ. – 1987. – С. 183–185.
215. Bagmut A.G. The peculiarities of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphous layer crystallization in contact with (100)Au / A.G. Bagmut, V. M. Kosevich, G.P. Nikolaychuk // Functional Materials. – 2000. – № 4 (2). – V. 7. – P. 836–842.
216. Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces / W. Bollmann. – Berlin : Springer, 1970. – 264 p.
217. Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries. I General theory; II Applications of general theory / W. Bollmann // Phil. Mag. – 1967. – № 140. – V. 16. – P. 363–399.
218. Bollmann W. The basic concepts of the O-lattice theory / W. Bollmann // Surf. Sci. – 1972. – V. 31. – P. 1–11.
219. Аморфизированные лазерные конденсаты золота: получение, структура и свойства / Багмут А.Г., Косевич В.М., Сарана В.Д. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1999. – № 1(9). – С. 63–68.
220. Гонзер У. Мессбауэровская спектроскопия в применении к аморфным металлам / У. Гонзер, Р. Престон // Металлические стекла. Т.2. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства. – М. : Мир, 1986. – С. 110–150.
221. Bernal J.D. The structure of liquids / J.D. Bernal // Proc. Roy. Soc.A. – 1964. – № 132. – V. 280. – P. 299–322.
222. Бондарь В.В. Некоторые аспекты некристаллического твердого состояния / В.В. Бондарь // Итоги науки и техники. Сер. химия твердого тела. Т.2. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 4–14.
223. Wang R. Polymorphic bonding and thermal stability of elemental non

crystalline solids / R. Wang, M.D. Merz // Phys. stat. solidi (a). – 1977. – № 2. – V. 39. – P. 697–703.

224. Комник Ю.Ф. Получение и структура низкотемпературных аморфных конденсатов металлов / Ю.Ф. Комник // ФНТ. – 1982. – № 1. – Т. 8. – С. 3–33.

225. Monch W. Messung der fehlordnungsenergie an abschreckend kondensierten metallischen beiteiefer temperature / W. Monch // Zs. Phys. – 1961. – № 2. – V. 164. – P. 229–242.

226. Критические параметры аморфных металлических пленок / Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. // УФЖ. – 1976. – № 6. – Т. 21. – С. 883–901.

227. Davies L.B. An electron diffraction and resistivity study of non-crystalline thin films of gold and silver / L.B. Davies, P.I. Grundy // J.Non-Cryst. Solids. – 1972. – № 3. – V. 11. – P. 179–191.

228. Messier R. New metal-rich germanide and carbide noncrystalline solids / R. Messier, A. K. Sarkar, R. Roy // Mat. Res. Bull. – 1974. – № 2. – V. 9. – P. 157–166.

229. Бондарь В.В. Некристаллические двухкомпонентные системы / В.В. Бондарь, Б.Р. Горобец, У. Рашке // Итоги науки и техники. Сер. химия твердого тела. Т. 2. – М. : ВИНТИ, 1984. – С. 15–206.

230. Шальников А. Сверхпроводящие свойства тонких металлических слоев / А. Шальников // ЖЭТФ. – 1940. – № 3. – Т. 10. – С. 630–635.

231. Шкловский И.А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / И.А. Шкловский, В.М. Кузьменко // УФН. – 1989. – № 2. – Т. 157. – С. 311–338.

232. Кузьменко В.М. Моноатомные аморфные металлы: электроперенос, изотермическая и лавинная кристаллизация: автореф. дис. д-ра ф.-м. наук: 01.04.07 / Кузьменко В.М. – Х., 1993. – 36 с.

233. Barna P.B. Umpurity effect in the structural development of vacuum deposited thin films / P.B. Barna // Proc. 9 Int.Vac.Congr. – Madrid. – 1983. – P. 382–396.

234. Коган В.С. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов .П. Взаимодействие активных газов с металлическими пленками: Обзор / В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. – М. :

ЦНИИАтоминформ, 1987. – 40 с.

235. Коган В.С. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. II. Структуры металлических пленок, легированных газами : Обзор / В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. – М. : ЦНИИАтоминформ, 1987. – 28 с.

236. Ген М.Я. Дисперсные конденсаты металлического пара / М.Я. Ген, Ю.И. Петров // Успехи химии. – 1969. – № 12. – Т. 38, – С. 2249–2278.

237. Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрухин В.Ф. // УФН. – 1981. – № 4. – Т. 133. – С. 653–692.

238. Пат. 1814665 СССР, МКИ С 23 С 14 / 28. Способ получения аморфных металлических пленок / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук (СССР). – № 5017325 / 21; Заявл. 04.10.91; Оpubл. 07.05.93, Бюл. № 17.

239. Багмут А.Г. Электронно-микроскопическое исследование структурообразования при лазерной конденсации металлов в газовой среде / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук, В.М. Косевич // XIV Всес. конф. по электронной микроскопии: тезисы докл. – М. : ИКАН. – 1990. – С. 158–159.

240. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхард. – М. : Металлургия, 1980. – 711 с.

241. Электронно-зондовые исследования кислородосодержания пленок и систем металл-диэлектрик-металл / Багмут А.Г., Матейченко П.В., Николайчук Г.П., Розенберг Г.Х. // VII Всес. симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел: тезисы докл. – М., 1991. – С. 97.

242. Структурные изменения и захват кислорода в пленках, осажденных лазерным испарением золота в атмосфере  $O_2$  / Багмут А.Г., Зубарев Е.М., Сарана В.Д. и др. // Тонкие пленки в электронике: IV Межрегиональн. совещание. – Москва-Улан-Уде. – 1993. – С. 19–24.

243. Багмут А.Г. Влияние кислородной среды при лазерном напылении пленок золота // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17, № 12. – С. 56–59.

244. Багмут А.Г. Особенности структурообразования при лазерном распылении золота в газовой среде / А.Г. Багмут // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1993. – № 2. – Т. 57. – С. 112–116.

245. Conen R.W. Superconductivity in granular aluminium films / R.W.

Conen, B. Abeles // Phys Rev. – 1968. – № 2. – V. 168. – P. 444–450.

246. Kakati K.K. Structures of gold, silver and copper films condensed in vacuum at oblique incidence of the vapour stream / K.K. Kakati // Indian J. Pure and Appl. Phys. – 1977. – № 8. – V. 15. – P. 530–533.

247. Harris L. An electron microscope study of gold smoke deposits / L. Harris, D. Jeffries, B.M. Siegel // J. Appl. Phys. – 1948. – № 8. – V. 19. – P. 791–794.

248. Bagmut A.G. Formation condition and crystallization features of amorphized laser condensates of gold / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 1999. – № 4. – V. 6. – P. 666–673.

249. Набитович И.Д. Определение когерентной интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов / И.Д. Набитович, Я.И. Стецев, Я.В. Волощук // Кристаллография. – 1967. – № 4. – Т. 12. – С. 584–586.

250. Татаринова Л.И. Электронография аморфных веществ Л.И. Татаринова. – М. : Наука, 1972. – 103 с.

251. Татаринова Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л.И. Татаринова. – М. : Наука, 1983. – 152 с.

252. Структура аморфных углеродных пленок и их взаимодействие с подложками / Олевский С.С., Толстихина А.Л., Сергеев М.С., Грибов Б.Г. // Изв. АН СССР. Сер. неорганич. матер. – 1983. – № 6. – Т. 19. – С. 904–908.

253. Электронография как метод исследования поверхностных слоев и тонких пленок / Клечковская В.В., Ракова Е.В., Тихонова А.А., Толстихина А.Л. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. Т.3. – М. : ВИНТИ, 1990. – С. 98–155.

254. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А.Ф. Скрышевский. – М. : Высшая школа, 1980. – 328 с.

255. Пинскер Г.З. Симметрия ближнего порядка в аморфных телах / Г.З. Пинскер // ДАН СССР. – 1977. – № 2. – Т. 235. – С. 320–322.

256. Пинскер Г.З. Формирование ближнего порядка в аморфных телах / Г.З. Пинскер // Физ. и хим. стекла. – 1979. – Т.5, № 4. – С. 385–390.

257. Пинскер Г.З. Структура аморфных пленок / Г.З. Пинскер // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1979. – № 10. – Т. 15. – С. 1713–1717.

258. Пинскер Г.З. Идентификация двух типов аморфного селена / Г.З. Пинскер // ДАН СССР. – 1979. – № 1. – Т. 248. – С. 115–118.
259. Пинскер Г.З. Определение решеточных закономерностей в аморфной структуре / Г.З. Пинскер // Физ. и хим. стекла. – 1980. – № 5. – Т. 6. – С. 521–524
260. Пинскер Г.З. Закономерности формирования атомной структуры вещества в аморфном (жидком и твердом) состоянии / Г.З. Пинскер // Физ.-хим. исслед. металлург. процессов. Свердловск. – 1982. – № 0. – С. 4–20.
261. Багмут А.Г. Структура и фазовые превращения в аморфных пленках, осажденных лазерным испарением переходных металлов / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук // ВАНТ.Сер. Ядерно-физ. исслед. – 1990. – № 4(12). – С. 59–64.
262. Bagmut A.G. Growth of crystals in amorphized condensates of gold / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 1999. – № 2. – V. 6. – P. 357–363.
263. Багмут А.Г. Рост пленок золота из лазерной плазмы: от аморфной фазы до монокристалла / А.Г. Багмут // VIII Всес.конф. по росту кристаллов: расш. тезисы докл. – Т. 1. – X., 1992. – С. 46–48.
264. Канунникова О.М. Формы адсорбированного кислорода на поверхности переходных металлов / О.М. Канунникова, М.Ф. Сорокина // Деп. в ВИНТИ 1991 г., № 563–В91.
265. Гутман Э.Е. Адсорбция на метастабильной поверхности твердого тела / Э.Е. Гутман, И.А. Мясников, А.В. Кашин // ДАН СССР. – 1984. – № 1. – Т. 276. – С. 133–136.
266. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 432 с.
267. Багмут А.Г. Анализ кислородосодержащих пленок, сформированных при лазерном испарении селена в газовой среде / А.Г. Багмут, В.Д. Сарана, Ю.Г. Машкаров // Диагностика поверхности ионными пучками: III междунар. совещ.-сем. – Запорожье, 1992. – С. 59–60.
268. Багмут А.Г. Структурообразование в пленках при импульсном облучении лазерной плазмой / А.Г. Багмут, В.Д. Сарана, Ю.Г. Машкаров // XXIII междунац. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: тезисы докл. – М., 1993. – С. 125.
269. Багмут А.Г. Особенности роста пленок в условиях импульсного



облучения поверхности лазерной плазмой / А.Г. Багмут, В.Д. Сарана, Ю.Г. Машкаров // Физика импульсных воздействий на конденсированные среды: VI науч. школа. – Николаев, 1993. – С. 60–61.

270. Бойко Е.Б. Исследование распределения атомов олова и свинца, имплантированных в металлические и углеродные мишени / Е.Б. Бойко, В.В. Поплавский // Микроанализ на ионных пучках: III Всес. конф.: тезисы докл. – Сумы, 1990. – С. 17–28.

271. Носенко В.Ю. Массоперенос в приповерхностной области металлов и сплавов под воздействием плазмы газового разряда: автореф. дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.07 / Носенко В.Ю. – К., 1994. – 16 с.

272. Белозерцева В.И. О механизмах воздействия остаточных газов на процессы роста пленки сурьмы в зависимости от условий осаждения / В.И. Белозерцева, В.М. Косевич // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 11. – Т. 41. – С. 2380–2383.

273. Cravath A.M. The rate at which ions lose energy in the elastic collisions / A.M. Cravath // Phys.Rev. – 1930. – № 1. – V.36. – P. 248–250.

274. Конденсация меди на графите в присутствии нейтрального газа / Кузьмин Б.П., Фришберг И.В., Баранова Н.Д., Пастухов В.П. // Физ. хим. обработки материалов. – 1985. – № 2. – С. 102–104.

275. Влияние нейтрального газа на образование тонких пленок меди и свинца при конденсации / Фришберг И.В., Баранова Н.Л., Кузьмин Б.П. и др. // Физ. хим. обработки материалов. – 1986. – № 4. – С. 61–64.

276. Зеркальная рентгеновская оптика / Виноградов А.В., Брытов И.А., Грудский А.Я. и др. – Ленинград: Машиностроение, 1989. – 463 с.

277. Parrat L.G. Surface studies of solids by total reflection of X-Rays / L.G. Parrat // Phys. Rev. – 1954. – № 2. – V. 95. – P. 359–369.

278. Шматко О.А. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов / О.А. Шматко, Ю.В. Усов. – К. : Наукова думка, 1987. – 582 с.

279. Беленький В.З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации / В.З. Беленький. – М. : Наука, 1980. – 84 с.

280. Александров Л.Н. О некоторых особенностях кристаллизации диэлектрических пленок на кремнии / Л.Н. Александров, Ф.Л. Эдельман // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 11. – Т. 41. – С. 2310–2314.

281. Александров Л.Н. Ударная кристаллизация в аморфных пленках

/ Л.Н. Александров, Ф.Л. Эдельман // Синтез и рост совершенных кристаллов и пленок полупроводников. – Новосибирск : Наука, 1981. – С. 38–43.

282. Палатник Л.С. Исследование диффузионного и бездиффузионного превращений в аморфных пленках сурьмы / Л.С. Палатник, В.М. Косевич // ДАН СССР. – 1958. – № 1. – Т. 121. – С. 97–100.

283. Металлургия и материаловедение: справочник / Циммерман Р., Гюнтер К. – М. : Металлургия, 1982. – 480 с.

284. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела / А.С. Бакай. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 193 с.

285. Захаров В.П. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии / В.П. Захаров, В.С. Герасименко. К. : Наукова думка, 1976. – 280 с.

286. Гилман Дж.Дж. Металлические стекла / Дж. Дж. Гилман, Х. Дж. Лими. – М. : Металлургия, 1984. – 263 с.

287. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.

288. Ostvald W. Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper / W. Ostvald // Z. Phys. Chemie. – 1897. – № 2. – V. 22. – P. 289–330.

289. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник / Коган Я.Д., Колачев Б.Ф., Левинский Ю.В. и др. – М. : Металлургия, 1987. – 368 с.

290. Семилетов С.А. Об аномальных кристаллических структурах в тонких пленках переходных и редкоземельных металлов / С.А. Семилетов, А.А. Завьялова, Р.М. Имамов // Известия АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 11. – Т. 41. – С. 2230–2270.

291. Шульце Г. Металлофизика / Г. Шульце. – М. : Мир, 1971. – 503 с.

292. Антонова В.А. О превращении гексагонального кобальта в кубический в конденсированных пленках / В.А. Антонова, В.М. Косевич, Л.С. Палатник // ФММ. – 1964. – № 6. – Т. 17. – С. 872–876.

293. О фазовом составе конденсатов кобальта на начальной стадии образования / Палатник Л.С., Косевич В.М., Антонова В.А., Архипов П.П. // ФММ. – 1966. – № 1. – Т. 22. – С. 58–65.

294. Grunbanm E. Thickness dependence of phase changes in cobalt films / E. Grunbanm, G. Kremer // J. Appl. Phys. – 1968. – № 1. – V. 39. – P. 347–349.

295. Исследование фазовых превращений в тонких пленках кобальта / Проценко И.Е., Соломин М.Д., Шамомя В.Г., Яременко Л.А. // Металлы. – 1985. – № 2. – С.171–174.
296. Prinz G.A. Stabilization of bcc Co via Epitaxial Growth on GaAs / G.A. Prinz // Phys. Rev. Lett. – 1985. – № 10. – V.54. – P. 1051–1054.
297. Leung P.K. Structural investigations of amorphous transition element films. I. Scanning electron diffraction study of cobalt / P. K. Leung, I.G. Wright // Phil. Mag. – 1974. – №1. – V. 30. – P. 185–194.
298. Determination of the local order in amorphous cobalt films / Maguan H., Chandesris D., Rossi G.et.all. // Phys. Rev. B. – 1989. – № 14. – V. 40. – P. 9989–9992.
399. Weiser H.B. The transformation from blue to roze cobaltous hydroxide / H. B. Weiser, W.O. Milligan // J. Phys. Chem. – 1932. – № 1–3. – V. 36. – P. 722–734.
300. Лукаш В.Ф. Новые возможности исследований «in situ» лазерной конденсации и отжига пленок в ЭМ-100БЛ / В.Ф. Лукаш, М.Г. Гольдинер // 13 Всес. конф по электронной микроскопии: тезисы докл. – Т. 1. – Сумы – Москва, 1987. – С. 90–92.
301. Полухин В.А. Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. – М. : Наука, 1985. – 289 с.
302. Современная кристаллография: в 4 т. Т.2. Структура кристаллов / АН СССР. Ин-т кристаллографии. – М. : Наука, 1979. – 359 с.
303. Стрижко В.С. Золото / В.С. Стрижко, М.А. Меретуков // Химическая энциклопедия. – 1-е изд. – М., 1990. – Т.2. – С. 334–337.
304. Чопра К.П. Электрические явления в тонких пленках / К.П. Чопра. – М. : Мир, 1972. – 435 с.
305. Розанов Л.Н. Вакуумная техника / Л.Н. Розанов. – М. : Высшая школа, 1982. – 204 с.
306. Структура и фазовый состав конденсатов Со, полученных лазерным испарением в газовой среде / Багмут А.Г., Николайчук Г.П., Лукаш В.Ф., Богдельный А.М. // ВАНТ. Сер. Ядерно-физ. исслед. – 1990. – № 4 (12). – С. 82–88.
307. Вегман Е.Ф. Железа оксиды / Е.Ф. Вегман // Химическая энциклопедия. – 1-е изд. – М., 1990. – Т. 2. – С. 254–255.

308. Соединения и изделия со стабильными изотопами. Каталог / М. : Изотоп, 1982. – 52 с.
309. Yoshida N. Influence of oxygen on vacuum deposited iron thin film / N. Yoshida, F.E. Fnjita F.E // J. Phys. F: Metal Phys. – 1972. – № 6. – V. 2. – P. 1009–1015.
310. Leung P.K. Structural investigations of amorphous transition element films. II. Chromium, iron, manganese and nickel / P. K. Leung, I.G. Wright // Phil. Mag. – 1974. – №5. – V. 30. – P. 995–1008.
311. Крупянский Ю.Ф. Магнитные свойства ультрамалых частиц окиси железа / Ю.Ф. Крупянский, И.П. Суздалев // ЖЭТФ. – 1973. – № 4 (10). – Т. 63. – С. 1716–1724.
312. Аморфизация железа и хрома при лазерном испарении / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П., Кириченко В.Г. // Письма в ЖТФ. – 1988. – № 23. – Т.14. – С. 2187–2190.
313. Growth characterization of films, prepared by laser evaporation of transition metals / Bagmut A.G., Nikolaychuck G.P., Kosevich V.M., Lukash V.F. // Coll.abstr. 12 European Crystallogr. Meeting.V.3. – М., 1989. – P 267.
314. Спектор Е.З. О структуре жидкого никеля и железа / Е.З. Спектор // ДАН СССР. – 1970. – № 6. – Т. 190. – С. 1322–1324.
315. Колосов В.Ф. Особенности структуры и роста кристаллов в тонких аморфных пленках окиси железа / В.Ф. Колосов, А.Л. Толстихина // Расплавы. – 1989. – № 2. – С. 20–26.
316. Аморфизация дисперсных пленок железа и хрома, полученных лазерно-термическим напылением на поверхности различных подложек / Николайчук Г.П., Багмут А.Г., Балдохин Ю.В. и др. : школа-семинар по химии поверхности дисперсных твердых тел : тезисы докл. – Славско, 1989. – С. 107.
317. Мессбауэровское исследование поликристаллических и аморфных пленок железа, полученных лазерно-термическим напылением / Николайчук Г.П., Багмут А.Г., Балдохин Ю.В. и др.: конф. по применению мессбауэровской спектроскопии в материаловедении тезисы докл. – Ижевск, 1989. – С. 50.
318. Серюгин П.П. Применение эффекта Мессбауэра и фотоэлектронной спектроскопии в физике аморфных полупроводников / П.П. Се-

рюгин П.П., П.В. Нистирюк. – Кишинев : Штиинца, 1991. – 134 с.

319. Littert F.J. Magnetic hyperfine data of non cristalline iron from Mossbauer spectroscopy / F.G. Littert, A. Ogrodnik, G.M. Kalvins // *Hyperfine Interactions*. – № 4. – P. 879–885.

320. Bjarman S. Chemical and hyperfine field analysis of sputtered iron / S. Bjarman, R. Wappling // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* – 1983. – № 1–2. – V. 40. – P. 219–223.

321. Sawiska B.D. Hyperfine interaction of  $^{57}\text{Fe}$  implanted in solids studied by conversion electron mossbauer spectroscopy / B.D. Sawiska // *Rap. Inst. Fiz. Jadz.* – Krakow. – 1978. – № 1030. – P. 1–124.

322. Bonchey Zw. Method of analysis of thin surface layers by the mossbauer effect / Zw. Bonchey, A. Jordanov, A. Minkova // *Nucl. Iustrum. and methods*. – 1969. – № 4. – V. 70. – P 36–40.

323. Energy distributions of 7,3 keV electrons passing through iron films for depth-selective mossbauer spectroscopy / Itoh J., Toriyama T., Saneyoshi K., Hisatake K. // *Nucl. Iustr. and methods*. – 1983. – V. 205. – P. 279–286.

324. Tyliczszak T. Conversion electron mossbauer spectroscopy of very thin films / T. Tyliczszak, J.A. Sawicki, W. Wilk // *Hyperfine Interact.* – 1983. – № 1–4. – V. 16. – P. 1001–1004.

325. Bjarman S. Chemical and hyperfine field analysis of sputtered iron / S. Bjarman, R. Wappling // *J. Magn. and Magn. Mater.* – 1983. – № 1–2. – V. 40. – P. 219–223.

326. Кириченко В.Г. Мессбауэровские исследования аморфных конденсатов железа / В.Г. Кириченко, Г.П. Николайчук, А.Г. Багмут: Всес. совещ. по прикладной мессбауэровской спектроскопии: тезисы докл. – М., 1988. – С. 99.

327. Lourens H.B. Mossbauer spectroscopy of ferrite oxides and hydroxider / H.B. Lourens // *Mos. Effect Reference and Date J.* – 1979. – № 3. – V. 2. – P. 76–94.

328. Применение ядернофизических методов для изучения аморфных металлов / Кириченко В.Г., Багмут А.Г., Николайчук Г.П., Долганюк И.М. // *Проблемы ядерной физики и космических лучей*. – Х. : Выща школа, 1989. – Вып. 31. – С. 68–71.

329. Исследование структуры двухслойных пленок Al-Ag / Федорен-

ко А.И., Колупаев И.Н., Кондратенко В.В. и др. // Изв. АН СССР. – 1977. – № 11. – Т. 41. – С. 2384–2387.

330. Палатник Л.С. Полиаморфизм и субструктура ближнего порядка в аморфных пленках бора / Л.С. Палатник, А.А. Нечитайло, А.А. Козьма // ДАН СССР. – 1981. – № 5. – Т. 261. – С. 1134–1137.

331. Палатник Л.С. О стабильности аморфных систем / Л.С. Палатник, И.И. Фалько // Ж. физ. химии. – 1983. – № 10. – Т. 57. – С. 2398–2412.

332. Исследование фазового состава аморфных пленок железа методом селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии / Николайчук Г.П., Багмут А.Г., Рыжих В.Ю. и др. // III Всес. совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. – М. : Издат. МГУ, 1990. – С. 189–194.

333. Фазовый состав аморфных пленок на основе железа по данным селективной мессбауэровской спектроскопии Николайчук Г.П., Багмут А.Г., Косевич В.М. и др. // Письма в ЖТФ. – 1991. – № 20. – Т. 17. – С. 56–60.

334. Бокий Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М. : МГУ, 1960. – 357 с.

335. Багмут А.Г. Рост кристаллов окислов и карбидов в аморфных пленках, полученных лазерным испарением железа и хрома / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук // Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика релаксации: II Всес. совещание: тезисы докл. – Т. 2. – Свердловск, 1989. – С. 22–23.

336. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы / Ф.Е. Любарский. – М. : Metallurgia, 1987. – 583 с.

337. Oxygen influence on structurization in transitional metal films, deposited from laser erosion plasma / Bagmut A.G., Kosevich V.M., Nikolaychuk G.P. et. all. // Functional Materials. – 1999. – № 5. – V. 6. – P. 951–957.

338. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М. : Наука, 1983. – 239 с.

339. Венк Г.Р. Электронная микроскопия в минералогии / Г.Р. Венк. – М. : Мир, 1979. – 541 с.

340. Закис Ю.Р. О свободном объеме в конденсированном веществе / Ю.Р. Закис, Я.Г. Клява // Физ. и хим. стекла. – 1987. – № 3. – Т. 13. –

С. 321–327.

341. Densities of amorphous thin films / Shiojiri M., Saito Y., Okada H., Sazaki H. // Jap. J. Appl. Phys. – 1979. – № 10. – V.18. – P. 1931–1936.

342. А.С. 1689794 СССР, МКИ G 01 N9 / 00. Способ определения относительного изменения плотности / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук (СССР). – № 4713629/25; Заявлено 04.07.89; Оpubл. 07.11.91, Бюл. № 41. – 3 с.

343. Изменение плотности и электросопротивления при кристаллизации аморфизированных лазерных конденсатов железа и хрома / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1999. – № 2 (10). – С. 85–89.

344. Wolny J. Amorphous alloys-thermol stability and the mossbauer effect / J. Wolny J, W. Zajac // Zesz. nauk. AGH. Mat., fiz., chem. – 1983. – Z. 60. – P. 55–101.

345. Багмут А.Г. Лазерное распыление металлов: структурные и фазовые состояния в тонких пленках / А.Г. Багмут // Физические явления в твердых телах: 2-я конф. – Х. : ХГУ МО Украины. – 1995. – С. 46.

346. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Ф. Фельц. – М. : Мир, 1986. – 556 с.

347. Ichikawa T. Electron Diffraction Study of the Local Atomic Arrangement in Amorphous Tellurium Films / T. Ichikawa // Phys. stat. Sol. (b). – 1973. – № 2. – V. 56. – P. 707–715.

348. Набитович И.Д. Исследование структуры селеновых слоев: автореф. дис. д-ра ф.-м. наук : 01.04.07 / И.Д. Набитович– Львов, 1970. – 32 с.

349. Федоров П.И. Селен / П.И. Федоров // Химическая энциклопедия. – 1-е изд. – М., 1995. – Т. 4. – С. 613–616.

350. Федоров П.И. Сурьма / П.И. Федоров // Химическая энциклопедия. – 1-е изд. – М., 1995. – Т. 4. – С. 942–945.

351. Смирнов В.Д. Кинетика кристаллизации стеклообразного селена, легированного элементами IV-А группы / В.Д. Смирнов, Е.В. Школьников, Б.Ф. Ормонт // Физ. и хим. стекла. – 1977. – № 5. – Т. 3. – С. 480–486.

352. Kim K.S. Crystallization of amorphous selenium films. Morphology and Kinetiks / K.S. Kim, D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1973. – № 12. – V. 44. – P. 5237–5244.

353. Болотов И.Е. Электронно-микроскопическое изучение блокооб-

разования в тонких кристаллах селена в процессе их роста / И.Е. Болотов, А.В. Кожин, П.С. Мельников // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1977. – № 5. – Т. 41. – С. 165–167.

354. Поцелуева Л.Н. Кинетика кристаллизации стеклообразного селена, легированного фосфором / Л.Н. Поцелуева, Е.В. Школьников // Физ. и хим. стекла. – 1977. – № 5. – Т. 3. – С. 487–491.

355. Александров В.Д. Исследование факторов, влияющих на искаженность кристаллов селена, растущих в аморфных пленках / В.Д. Александров, И.Е. Болотов // Кристаллизация тонких аморфных пленок. – Свердловск, 1975. – С. 24–39.

356. Аморфные пленки селена, легированные кислородом / Шулаев В.М., Савченко Е.В., Евстропов А.Н. и др. – Х. : 1992. – 45 с. (Препр. / АН Украины. Ин-т радиопизики и электроники; 92–14).

357. Швалев В.О. Газовая стабилизация аморфного состояния вакуумных конденсатов селена / В.О. Швалев // ВИНТИ. – Томск, 1991. – 32 с. Деп. в ВИНТИ 16.01.91 г., № 788-B91.

358. Легирование электрофотографических селеновых слоев кислородом. / Шулаев В.М., Коган В.С., Кулинич В.М. и др. // ВАНТ. Сер. : ЯФИ. – 1991. – Вып. 1 (19). – С. 75–77.

359. Особенности кристаллизации аморфных вакуумных конденсатов селена / Болотов И.Е., Клепцова Г.Н., Серков Л.А., Швалев В.О. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. – 1981. – № 9. - Т. 17. - С. 1533-1536.

360. Багмут А.Г. Получение и структурный анализ кислородосодержащих пленок селена, осажденных из лазерной эрозионной плазмы / А.Г. Багмут, В.Д. Сарана, Ю.Г. Машкаров // ВАНТ. Сер. : ЯФИ. – 1994. – Вып. 1 (27). – С. 63–68.

361. Андриевский А.И. Электронографическое исследование структуры тонких слоев аморфного селена / А.И. Андриевский, И.Д. Набитович, Я.В. Волощук // Кристаллография. – 1960. – № 3. – Т. 5. – С. 369–374.

362. Мельников П.С. Анизотропный рост кристаллов селена в тонких аморфных пленках / П.С. Мельников, С.Б. Фишелева, В.П. Сакатин // Кристаллизация тонких аморфных пленок. – Свердловск, 1975. – С. 98–105.

363. Muller H. Simulation of spherulitic crystallization in thin amorphous antimony films / H. Muller // Phys. stat. sol. (a) – 1981. – № 1. – V. 66. –



P. 199–205.

364. Tu K.N. Hyperbolic grain boundaries / K.N. Tu, D.A. Smith, B.Z. Weiss // *Phys. Rev. B.* – 1987. – № 16. – V. 36. – P. 8948–8950.

365. Bagmut A.G. Morphology and crystallization kinetics of Se-O films deposited by laser sputtering / A.G. Bagmut // *Functional Materials.* – 1996. – № 6. – V. 7. – P. 42–46.

366. Палатник Л.С. О механизме роста сферолитов в аморфных пленках сурьмы / Л.С. Палатник, В.М. Косевич // *Рост кристаллов. Т.3.* – М. : Наука, 1961. – С. 167–173.

367. Кристаллизация пленок селена, осажденных лазерным испарением в атмосфере кислорода / Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П. и др. // *Труды Украинского вакуумного общества. Т.1.* – К. : И.М.Ф. НАН Украины, 1995. – С. 296–300.

368. Сокол А.А. Рост кристаллов в аморфных пленках / А.А. Сокол, В.М. Косевич // *Рост кристаллов. Т.14.* – М. : Наука, 1984. – С. 62–70.

369. Okuyama K. Epitaxial and amorphous-crystalline phase Transition growth of evaporated Te films / K. Okuyama, M. Chiba, I. Kumagai // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1979. – № 3. – V. 18. – P. 507–514.

370. Багмут А.Г. Влияние условий распыления на механизм конденсации теллура на нейтральных и ориентирующих подложках / А.Г. Багмут, В.Д. Сарана // *Труды Украинского вакуумного общества. Т.2.* – Х. : ННЦ ХФТИ. – 1996. – С. 69–73.

371. Okuyama K. Effect of partially-ionized vapor on epitaxial growth of Te thin films / K. Okuyama, I. Kumagai // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1982. – № 9. – V. 21. – P. 1384.

372. Brady G.W. Structure of tellurium oxide glass / G.W. Brady // *J. Chem. phys.* – 1957. – № 1. – V. 27. – P. 300–303.

373. Buschert R. Structure of liquid tellurium / R. Buschert, I.G. Geib, K. Lark-Horovitz // *Phys. Rev.* – 1955. – № 4. – V. 98. – P. 1157.

374. Федоров П.И. Теллур / П.И. Федоров // *Химическая энциклопедия.* – 1-е изд. – М., 1995. – Т. 4. – С. 1018–1021.

375. Kaiser N. Crystallization of amorphous antimony films / N. Kaiser // *Thin Solid Films.* – 1984. – № 1–3. – V. 116. – P. 259–265.

376. Багмут А.Г. Формирование градиентных пленочных структур

при лазерном испарении полупроводников / А.Г. Багмут // Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників: V Українська конф. – Ужгород : Ужг. друк., 1992. – С. 147–148.

377. Bagmut A.G. Structure formation at the laser sputtering of targets of IVa–VIa subgroup elements / A.G. Bagmut // Functional Materials. – 2001. – № 2. – V. 8. – P. 361–368.

378. Багмут А.Г. Формирование структуры и фазовые превращения при импульсной лазерной конденсации пленок / А.Г. Багмут // Тонкие пленки в электронике (ISTFE – 12): 12-й Международный симпозиум : труды. – Х., 2001. – С. 145–150.

379. Жданов Г.С. Получение аморфных металлов и сплавов с помощью лазера / Г.С. Жданов // Научн. тр. Моск. ин-та стали и сплавов. – 1983. – № 147. – С. 4–14.

380. International Centre for Diffraction Data-JCPDC. 1996. Card № 45–1027.

381. International Centre for Diffraction Data-JCPDC. 1996. Card № 04–0850.

382. Hexagonal close-packed Ni nanostructures grown on the (001) surface of MgO / Tian W., Sun H.P., Pan X.Q. et. all – Applied Physics Letters 86, 13915 (2005).

383. Comparison of the Magnetic Properties of Metastable Hexagonal Close-Packed Ni Nanoparticles with Those of Stable Face-Centred Cubic Nanoparticles / Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee et all. – J. Phys. Chem. B 2006, 110, 1187–1191.

384. Объемные изменения и фазовые трансформации в тонкопленочных лазерных конденсатах никеля при отжиге / Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г., Олейник Е.Е. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 10. – С. 54–58.

385. Bagmut A.G. Structure and Magnetic State of the Films Deposited by Laser Ablation of Composite Nickel and Palladium Targets / A.G. Bagmut, I.G. Shipkova, V.A. Zhuchkov // Technical Physics. – 2011. – V. 56, No 4. – P. 531–539.

386. Bagmut A.G. Structure, phase states and change of magnetic properties at recrystallization of thin-film Ni laser condensates / A.G. Bagmut,

I.G. Shipkova, V.A. Zhuchkov // Functional Materials. – 2009. – V.16, № 2. – P. 161–169.

387. Мовчан Б.А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме /Б.А. Мовчан, И.С. Малашенко. – К. : Наукова думка, 1983.

388. Багмут А.Г. Эпитаксия, структурно-фазовое и магнитное состояние пленок, синтезированных в лазерной плазме Ni / А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер. Физико-математические науки. – 2009. – Вып. 2 (19). – С. 200–2008.

389. Bagmut A.G., Structure and magnetic state of films, deposited by laser sputtering of nickel / A.G. Bagmut, I.G. Shipkova, V.A. Zhuchkov // Technical Physics. – 2011. – V // Functional Materials. – 2009. – V.16, № 4. – P. 405–411.

390. Уманукий Я.С. Физика металлов / Я.С. Уманукий, Ю.А. Скаков. – М. : Атомиздат, 1978. – 352 с.

391. Багмут А.Г. Формирование пленок при импульсном лазерном распылении составных мишеней Ni-Pd / А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т.36, № 8. – С. 52–59.

392. Багмут А.Г. Наноструктурные состояния в пленках, осажденных лазерной абляцией составных мишеней Ni-Pd и Ni-Au / А.Г. Багмут, И.А. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // Вестник Самарского государственного // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – Т.33, №2. – С. 211–222.

393. Барабаш О.М. Структура и свойства металлов и сплавов / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль: Справочник. – К. : Наук. Думка, 1986. – 598 с.

394. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // Zeitschrift für Physik. – 1921. – V. 5, № 1. – P. 17–26.

395. Багмут А.Г. Структурные превращения и изменение магнитных свойств при отжиге тонкопленочных лазерных конденсатов Ni / А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков // Металлофиз. новейшие технол. – 2009. – Т.31, № 6. – С. 827–836.

396. Гудинаф Дж. Зонная структура переходных *d*-металлов и их сплавов / Дж. Гудинаф – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. – 437 с.

397. He X. Calculation of ferromagnetic states in metastable bcc and hcp Ni by projector-augmented wave method / X. He, L.T. Kong, B.X. Liu //

J. Appl. Phys., 2005. – V. 97 (10). – P. 106107–106109.

398. Структура и морфология кристаллов, растущих в аморфных лазерных конденсатах  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / Багмут А.Г., Григоров С.Н., Колосов В.Ю. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – № 10. – С. 60–66.

399. Влияние отклонения от стехиометрии на кристаллизацию аморфной составляющей в лазерных конденсатах хрома / Багмут А.Г., С.Н. Григоров, Колосов В.Ю. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005. – № 11. – С. 68–73.

400. Морфология и сопряжение нанокристаллов, растущих в аморфных пленках Cr-O и V-O при отжиге / А.Г. Багмут, С.Н. Григоров, В.А. Жучков и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2007. – Т. 50. – № 11. – С. 5–13.

401. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова, М.В. Кравчанская, А.К. Кузнецов, П.А. Тихонов. – Л. : Наука, 1984. – 176 с.

402. Рентгеноспектроскопическое исследование тонких пленок  $\text{HfO}_2$ , синтезированных на Si (100) методами ALD и MOCVD / Соколов А.А., Овчинников А.А., Лысенков К.М. и др. // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, вып. 7. – С. 131–136.

403. Optical characterization of  $\text{HfO}_2$  thin films grown by atomic layer deposition / Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. // Thin solid films. 2004. – V. 466, № 1–2, P. 41–47.

404. Morphology and crystallization kinetics in  $\text{HfO}_2$  thin films grown by atomic layer deposition / Ho M.-Y., Gong H., Wilk G.D. et al. // Journal of Applied Physics. – 2003. – V.93, № 3, P. 1477–1481.

405. Phase transformations in hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition at high temperatures / Aarik J., Aidla A., Mändar H. et al. // Applied Surface Science. – 2001. – V. 173, P. 15–21.

406. Пугачевский М.А. Диспергирование диоксида циркония лазерным излучением / М.А. Пугачевский, В.Г. Заводинский, А.П. Кузьменко // ЖТФ. – 2011. – Том 81, вып. 2. – С. 98–102.

407. Электронно-микроскопическое исследование тонкопленочных лазерных конденсатов  $\text{HfO}_2$  / Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Шевченко М.О. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, № 1. – С. 45–50.

408. Фазовые превращения в пленках, осажденных лазерной абляцией Hf в атмосфере кислорода / Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Шевченко М.О. // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, Вып. 6. – С. 122–126.

409. Zhou G.F. Materials aspects in phase change optical recording // Materials Science and Engineering A / G.F. Zhou – 2001. – V. 304–306. – P. 73–80.

410. Багмут А.Г. О классификации видов кристаллизации аморфных пленок по структурно-морфологическим признакам / А.Г. Багмут // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 10. – С. 79–85.

411. Багмут А.Г. Электронно-микроскопическое исследование слоевой, островковой и дендритной полиморфной кристаллизации аморфных пленок / А.Г. Багмут // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 9. – С. 78–86.

412. Kooi B.J. In situ transmission electron microscopy study of the crystallization of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  / B.J. Kooi, W.M.G. Groot, J.T.M. Hosson // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95. – № 3. – P. 924–932.

413. Матвеев А.Н. Оптика / А.Н. Матвеев. – М. : Высшая школа, 1985. 351 с.

414. Иевлев В.М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура / В.М. Иевлев. – Воронеж: издательство Воронежского государственного университета, 2008. – 496 с.

415. Dynamics of Polymorphic Nanostructures: From Growth to Collapse / Carlier F., Benrezzak S., Cahuzac Ph. et al. // Nano Lett. 2006. V.6. № 9. P. 1875–1879.

416. Формирование дендритной структуры при взрывной кристаллизации в нанокристаллических пленках Co, Co-Pd / Квеглис Л.И., Жарков С.М., Староверова И.И. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2001. – № 3. – С. 25–27.

417. Багмут А.Г. Формирование, естественное старение и отжиг аморфных и кристаллических лазерных конденсатов золота / А.Г. Багмут // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 6. – С. 65–79.

418. Bolotov I.E. Electron Microscope Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement / I.E. Bolotov, V.Yu. Kolosov, A.V. Kozhyn // Phys. Stat. Sol. (a). – 1982. – V. 72. – № 1. – P. 645–654.

419. Kolosov V.Yu. Transmission electron microscopy studies of the specific structure of crystals formed by phase transition in iron oxide amorphous films / V.Yu. Kolosov, A.R. Thölén // *Acta mater.* – 2000. – V. 48. – P. 1829–1840.

420. Сокол А.А. Кристаллизация аморфных окисных пленок ниобия при вакуумном отжиге / А.А. Сокол, Ю.П. Дьяконенко // *Физика и химия обработки материалов.* – 1984. – № 6. – С. 86–91.

## Содержание

Условные обозначения.....	3
Введение.....	5
<b>Глава 1. Факторы, определяющие зарождение, рост и фазовое состояние конденсированного слоя при лазерном распылении вещества.....</b>	<b>14</b>
1.1. Формирование и транспортировка к подложке лазерной эрозионной плазмы.....	14
1.2. Энергетический спектр и зарядовое состояние микрочастиц.....	19
1.3. Взаимодействие пароплазменного потока с подложкой.....	22
1.4. Фазовая и структурная неравновесность лазерных конденсатов.....	30
1.5. Влияние газовой среды на структурообразование в пленках.....	31
1.6. Тонкопленочные слои, осажденные импульсным лазерным распылением.....	34
<b>Глава 2. Структурные и морфологические особенности пленок, формируемых лазерным испарением благородных металлов.....</b>	<b>39</b>
2.1. Осаждение пленок и анализ их структуры.....	39
2.2. Зародышеобразование и начальные стадии роста.....	45
2.3. Стадия сплошности.....	57
2.4. Структура и морфологические особенности пленки, обусловленные взаимодействием светового луча с подложкой.....	65
<b>Глава 3. Размерные эффекты и неравновесность лазерных конденсатов Au.....</b>	<b>69</b>
3.1. Дифракционные эффекты, связанные с поверхностью эпитаксиальных пленок.....	70
3.2. Термическое расширение и поверхность пленок (001) Au.....	77
3.3. Субструктурная неравновесность, обусловленная поверхностью пленки.....	81

<b>Глава 4. Формирование пленочных гомо- и гетероструктур при лазерно-термических методах соосаждения.....</b>	<b>88</b>
4.1. Структурообразование при лазерно-термическом соосаждении.....	88
4.2. Рекристаллизация и морфологические изменения при отжиге.....	93
4.3. Фазообразование в лазерных конденсатах Al – Au.....	102
4.4. Ориентированная кристаллизация и дифракционные эффекты в системе Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (аморфный) – (100) Au.....	112
4.5. Моделирование ориентационных соотношений.....	120
<b>Глава 5. Особенности структурообразования при лазерном испарении золота в газовой среде.....</b>	<b>127</b>
5.1. Аморфная среда как состояние вещества с высокой степенью дисперсности.....	127
5.2. Влияние газовой среды на структуру лазерных конденсатов.....	131
5.3. Электронография аморфизированных конденсатов золота.....	137
5.4. Захват газовых примесей и изменение физических свойств.....	142
5.5. Структурные изменения при отжиге аморфизированных пленок.....	153
5.6. Образование и кристаллизация аморфизированных конденсатов.....	158
<b>Глава 6. Структура и фазовые превращения в пленках, осажденных лазерным испарением переходных металлов.....</b>	<b>163</b>
6.1. Конденсаты кобальта.....	163
6.2. Конденсаты железа.....	172
6.3. Конденсаты хрома.....	176
6.4. Кристаллизация лазерных конденсатов железа и хрома.....	180
6.5. Диаграмма структурных состояний.....	186
<b>Глава 7. Пленки элементов подгрупп IVa – VIa периодической системы.....</b>	<b>190</b>
7.1. Подгруппа VIa: селен и теллур.....	191
7.2. Превращения при отжиге лазерных конденсатов Se и Se-O.....	197
7.3. Лазерные конденсаты теллура.....	206
7.4. Лазерные конденсаты сурьмы.....	211



7.5. Взаимосвязь структуры с положением элемента в периодической таблице Менделеева.....	213
<b>Глава 8. Лазерное распыление Ni и составных мишеней Ni-Pd.....</b>	<b>216</b>
8.1. Структурные и фазовые состояния, реализуемые при распылении Ni.....	216
8.2. Объемные изменения при отжиге пленок Ni.....	221
8.3. Ориентационные соотношения при росте и рекристаллизации пленок Ni.....	223
8.4. Фазовые превращения в пленках, осажденных совместным распылением Ni и Pd.....	226
8.5. Магнитное состояние пленок Ni-Pd переменного состава.....	230
<b>Глава 9. Кристаллизация аморфных лазерных конденсатов.....</b>	<b>235</b>
9.1. Структура и морфология кристаллов, растущих в аморфных пленках $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3$ .....	235
9.2. Кристаллизация пленок $\text{HfO}_2$ .....	243
9.3. Классификация реакций кристаллизации аморфных пленок.....	249
9.4. Слойная полиморфная кристаллизация и принцип Гюйгенса.....	259
Список литературы.....	263

Наукове видання

БАГМУТ Олександр Григорович

**ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ПЛІВОК,  
ОСАДЖЕНИХ ЛАЗЕРНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ**

Монографія

Російською мовою

Відповідальний за випуск *О. А. Любченко*  
Роботу до видання рекомендувала *К. Т. Лемешевська*  
Редактор *Н. В. Верстюк*

План 2014 р., поз. 13.

Підп до друку 13.08.2014 р. Формат 60 × 84 1/16. Папір офсетний.  
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 17,7. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–100.  
Зам. № 82. Ціна договірна.

---

Видавець і виготовлювач  
ТОВ «Видавництво «Підручник НТУ «ХП»,  
вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3656 від 24.12.2009 р.